



Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士（生体情報）
報告番号	乙 第1844号
学位記番号	論 第 5 号
氏 名	岩瀬 彰孝
授与年月日	平成 26 年 3 月 4 日
学位論文の題名	ピリジニウムアゾ色素のラマンスペクトルと分子構造に関する研究 1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP)
論文審査担当者	主査： 桑江 彰夫 副査： 熊澤 慶伯，片山 詔久，多賀 圭次郎

名古屋市立大学 博士学位論文

ピリジニウムアゾ色素のラマン スペクトルと分子構造に関する研究

— 1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP) —

2014 年

岩瀬 彰孝

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科

目 次

第 1 章 序論	1
1.1. ピリジニウムアゾ化合物	1
1.2. アゾ化合物水溶液の pH 変化に伴う分子構造変化の研究	3
1.3. 研究の目的と意義	5
第 2 章 MDP のラマンスペクトルの測定結果と解析	9
2.1. 合成した MDP とその安定同位体化合物	9
2.2. 中性水溶液と固体のラマンスペクトル	11
2.3. 酸性水溶液と固体塩酸塩のラマンスペクトル	15
第 3 章 MDP の核磁気共鳴スペクトルの測定結果と解析	19
3.1. ^{15}N NMR スペクトル	19
3.2. ^{13}C NMR スペクトル	23
第 4 章 MDP 結晶の X 線構造解析	31
第 5 章 考察と結論	34
5.1. 中性状態における MDP の分子構造	34
5.2. 酸性状態における MDP の分子構造	37
5.3. 結論	39
第 6 章 合成実験および測定	40
6.1. 合成に使用した試薬	40
6.1.1. 安定同位体試薬	40
6.1.2. 安定同位体以外の試薬	40
6.2. MDP の合成	41
6.3. MDP-PhD の合成	42
6.4. MDP-PyD の合成	43
6.5. MDP-EtD の合成	45
6.6. MDP-MtD の合成	46
6.7. MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ の合成	46
6.8. MDP- $^{15}\text{N}_{\alpha}$ の合成	47
6.9. MDP- $^{15}\text{N}_{\beta}$ の合成	47

6.10. 固体酸性塩の調製	49
6.11. X線結晶構造解析用試料の調製	49
6.12. 各種スペクトルの測定	49
参考文献	51
謝 辞	53
資 料	54
資料 1. ラマンスペクトルの測定結果	55
1.1. MDP の FT-Raman スペクトル	55
1.1.1. 中性水溶液	55
1.1.2. 酸性水溶液	59
1.1.3. 中性固体	64
1.1.4. HCl 塩	64
1.2. MDP の共鳴 Raman スペクトル	65
1.2.1. 中性水溶液	65
1.2.2. 酸性水溶液	67
資料 2. X線結晶構造解析結果	69
用語の解説	73
関連学会発表	76
関連論文発表	77

第 1 章 序 論

1.1. ピリジニウムアゾ化合物

アゾ化合物とは、アゾ基 $-N=N-$ で二つのアリール基またはアルキル基、 $R-$ 、 $R'-$ が連結され、 $R-N=N-R'$ の構造を持つ有機化合物の総称である。1858 年ドイツの化学者 P. Griess は、酸性水溶液中で一級アミンに亜硝酸塩を作用させると、ジアゾニウム塩が生成することを発見した。彼はこの発見をもとに、ベンゼンジアゾニウムとアニリンをカップリング反応させ、1859 年世界最初のアゾ色素 *p*-アミノアゾベンゼンを合成し、1863 年アニリンイエローと命名して販売した。以来ジアゾニウム塩と種々の芳香族化合物から多くのアゾ化合物が合成され、合成染料として利用されるようになった。それ以前の染料はすべて動植物等から得た天然染料であり、ラック貝殻虫からの紫鉱（臙脂色）、タデ科の植物アイの根からの浅葱（水色）や縹（藍色）などが使われていた。合成染料の発展の歴史については文献[1]に詳細に述べられている。

現在広く使われているアゾ化合物には、アゾ染料のオレンジ II、食用赤色 2 号（アマランス）、アゾ顔料のベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン 6B や、酸塩基指示薬のメチルオレンジなどがある。生物学分野では、死細胞の判定に用いられるトリパンプルー[2]や、電気泳動後のバンド染色に用いられるボンソー 3R[3]などがよく知られている。

1970 年代までは、色素の開発では、染色性、着色性、色調、堅牢度などに重点がおかれていた。それ以外の色素分子の機能については、生物学、医学分野における生物組織や細胞を染色する機能の他は、あまり注目されていなかった。しかし、1980 年代に入ると光、熱、および電場などのわずかな外部エネルギーによって物性変化をもたらす色素材料が注目され、研究されるようになり、機能性色素という言葉も使われ始めた[4]。アゾ化合物はトランス(*trans*)型とシス(*cis*)型の立体異性があり、一般的にはトランス型の方が安定である。アゾ化合物の機能性のひとつに光による光異性化反応や、熱による熱異性化反応がある。二個のベンゼン環がアゾ基でつながった構造のアゾベンゼンの場合、紫外線を照射すると *trans*-アゾベンゼンは *cis*-アゾベンゼンに異性化し、これに可視光線を照射すると *trans*-アゾベンゼンに戻る。この分子は紫外線と可視光線の照射を

切り替えることによる光応答性分子スイッチとして働き、この特性の応用について研究が進められている[5]。スチルベン系のポリアゾ直接染料 ダイレクトイエロー 12 はアゾ系の液晶表示用色素材料で、ポリビニルアルコール偏光フィルム用二色性色素に使われている[6]。情報記録材料のCD-R（追記型コンパクトディスク）にアゾ化合物金属錯体色素が使われている[4]。医療分野ではアルツハイマー型認知症など、アミロイド症の診断にアゾ色素であるコンゴーレッドが用いられている[7]。そのほかにもアゾ化合物は、溶液のpH変化に伴って変色したり、他の物質と会合することにより溶媒に対する溶解性が変化したりするものが多い。前者には酸塩基指示薬のメチルオレンジ、後者には陰イオン界面活性剤定量指示薬の

Bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolate]cobalt(III)chloride がある。このコバルト錯体は簡便な陰イオン界面活性剤定量指示薬として、ポナールキット-ABSの名称で市販されている。

ピリジニウム化合物の基本骨格であるピリジン環は、ベンゼン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子に置き換わった構造である。ピリジニウム化合物とはピリジン環の窒素原子に炭化水素基などが結合して共有結合原子価 4 の陽イオンを形成し、ピリジン環の窒素が第四級アンモニウム形になった化合物をいう。新素材であるイオン液体は、液体でありながら揮発性がなく、水でもなく有機溶媒でもない「第三の液体」として近年関心を集めている。このイオン液体を製造するには、反応して室温で液体になる塩を生成する有機カチオンとアニオンとを選択することが必要である。ピリジニウム化合物は、この条件を満たす有機カチオンとして選択されることが多い[8]。

本研究対象物質の 1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP)は陰イオン界面活性剤定量試薬として樋口[9]らによって1979年に合成されたピリジニウムアゾ化合物(図 1-1)である。また MDP はベンゼン環にアミノ基が結合しているため、アミノアゾベンゼン化合物とも言える。

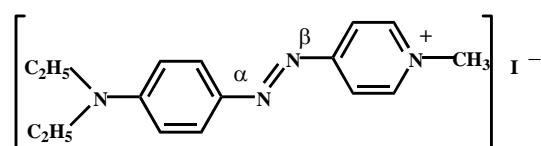


図 1-1 MDP の構造式

1.2. アゾ化合物水溶液の pH 変化に伴う分子構造変化の研究

アゾベンゼン系化合物の中性および酸性水溶液中の分子構造については、1956 年に E. Sawicki [10]により紫外・可視スペクトルの測定結果に基づき議論された。その結果、4-アミノアゾベンゼン系化合物は、中性水溶液中ではアゾ基が二重結合として存在する分子構造をとり、酸性水溶液中ではアゾ基の α 窒素ではなく β 窒素にプロトネーション（アミノフェニル側の窒素が α 位）したものと、アミノ窒素にプロトネーションしたものと互変異性体の混合物であると提唱された。1970 年代半ばより、ラマンスペクトル測定のための励起光源として水銀灯に替わりレーザーが使用されるようになり、少量の試料でも感度および分解能とも優れたスペクトルが得られるようになった。ラマンスペクトルは、分子の部分構造を反映したバンドが多数出現するので、分子構造を考察する上で、紫外・可視スペクトルとは比較にならないほど多くの情報を得ることができる。また、試料分子の紫外・可視部吸収帯と一致した波長の励起光を照射すると、共鳴効果により、その電子遷移に共役する振動のラマン散乱光強度が著しく増大する。この効果を利用した共鳴ラマンスペクトルの測定結果をもとに、一連のアゾベンゼン系化合物の希薄水溶液中の pH 変化に伴う分子構造の変化は、詳細に検討されるようになった。Sawicki により提唱されたアミノアゾベンゼン系化合物の分子構造も、共鳴ラマンスペクトルの実測をもとに改めて検討された。現在までに水溶液中の分子構造が研究されているアゾ化合物は、アミノアゾベンゼン系列と 4-ヒドロキシアゾベンゼン系列に分類される。アミノアゾベンゼン系色素の一つであるメチルオレンジ（MO）の pH 変化に伴う分子構造変化については既に明らかにされているので、MDP と比較して次項に示す。

4-ヒドロキシアゾベンゼンの水溶液中における pH 変化に伴う分子構造変化は、主としてラマンスペクトルにおける N=N 伸縮振動バンドの位置と、C-N 伸縮振動バンドの振る舞いを解析することにより解明されている[11]。図 1-2 に示すように水溶液中に存在する分子は、塩基性でアゾフェノラート型、中性でアゾフェノール型、酸性でアゾプロトネーション型の構造をとり、それらがプロトネーション平衡状態にある。

アゾベンゼン誘導体系色素の共鳴ラマンスペクトルによる分子構造の研究に

については町田の総説[11]に詳細にまとめられている。

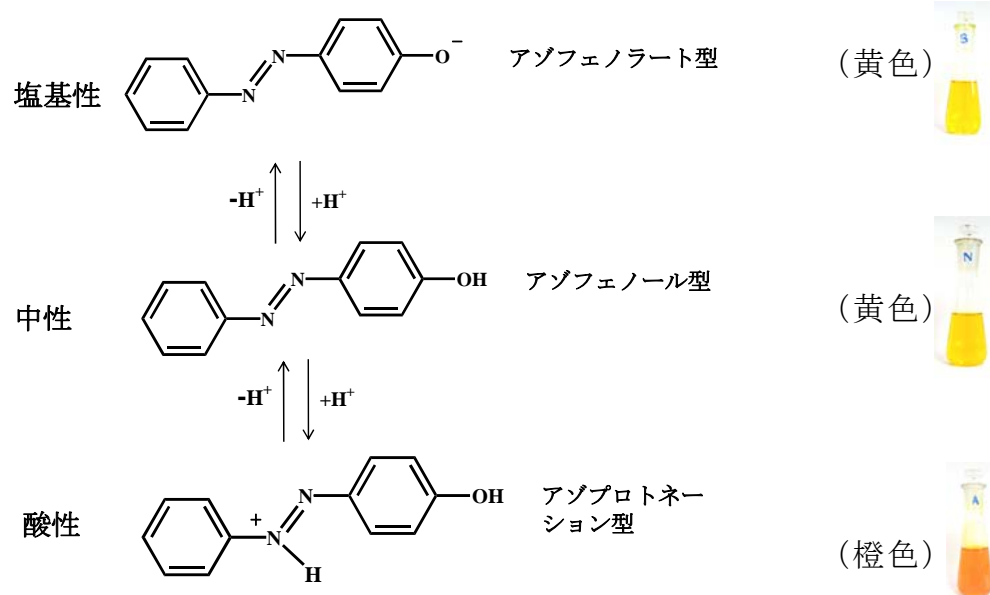
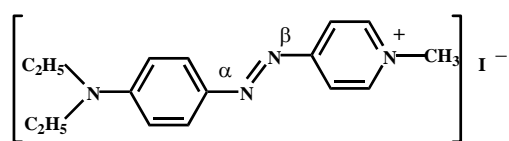


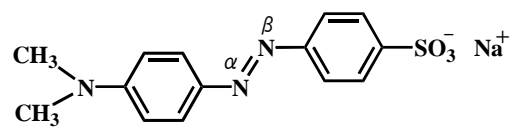
図 1-2 4-ヒドロキシアゾベンゼンの塩基性と中性と酸性水溶液におけるプロトネーション平衡

1.3. 研究の目的と意義

MDP は図 1-3 に示すように、同じアミノアゾ色素である MO と比較すると、pH 変化による変色が全く異なり、黄色を呈するのは MDP では酸性水溶液であり、MO では中性・塩基性水溶液である。



MDP (pKa = 3.69[9])



MO (pKa = 3.49[12])



(1)



(2)



(3)



(4)

図 1-3 pH による水溶液の変色の比較 (濃度 : $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$)

(1) MDP: pH=2.0 (2) MDP: pH=6.0 (3) MO: pH=2.0 (4) MO: pH=6.0

図 1-3 にある水溶液の色変化は、水溶液を中性から酸性に変化させると MDP の可視スペクトルは短波長側へブルーシフト(図 1-4)し、MO は反対に長波長側へレッドシフト(図 1-5)することと対応している。

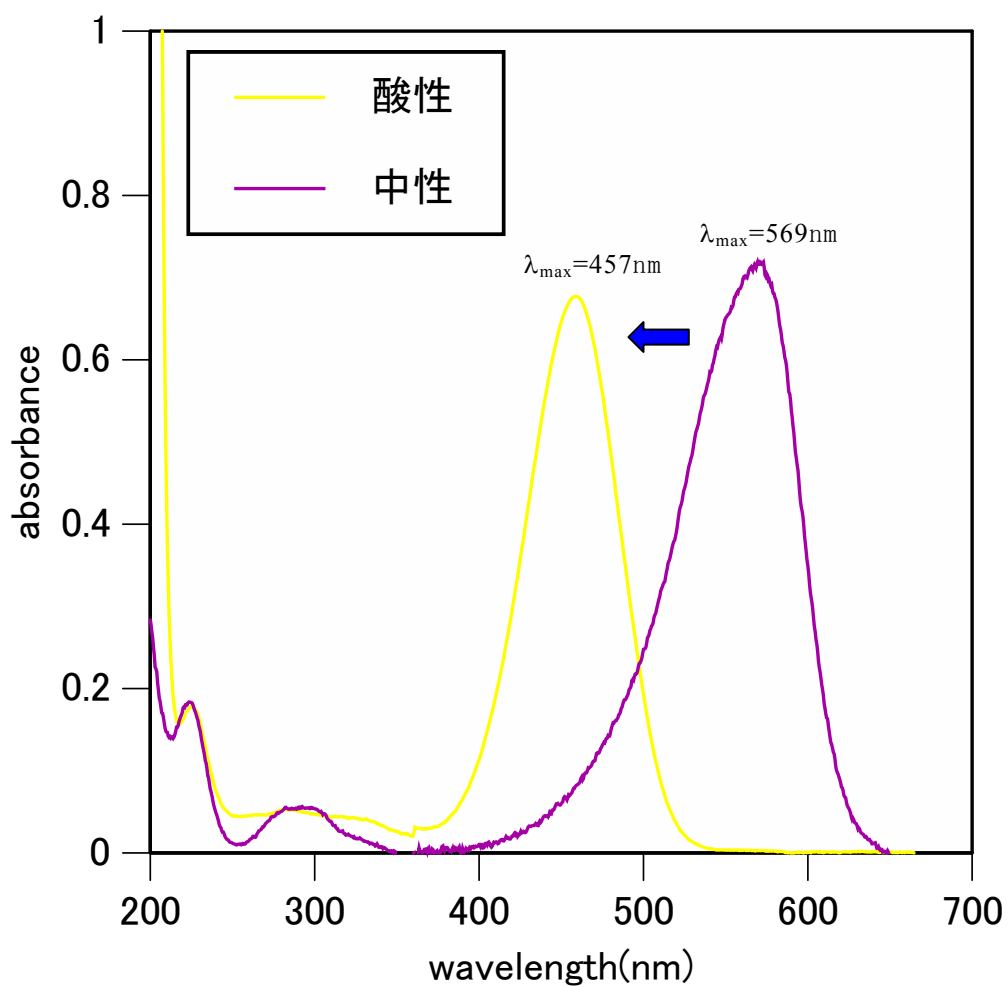


図 1-4 MDP 酸性水溶液(pH=2.0)と中性水溶液(pH=6.0)の紫外・可視スペクトル 濃度： $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$

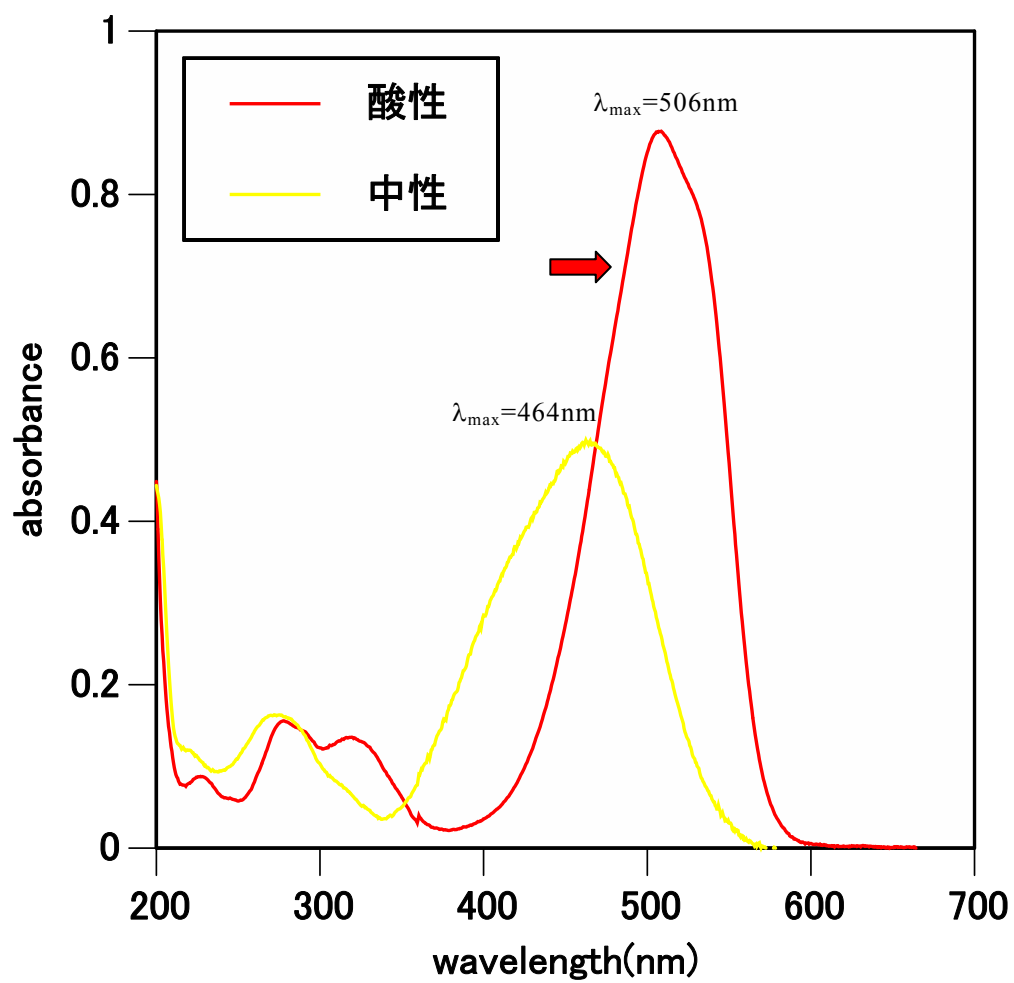


図 1-5 MO 酸性水溶液(pH=2.0)と中性水溶液(pH=6.0)の紫外・可視スペクトル 濃度： $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

MO は 図 1-6 に示すように中性水溶液中ではアゾ型であり、酸性水溶液中では β 窒素にプロトネーションしたヒドラゾン型(赤色)と、アミノ窒素にプロトネーションしたアンモニウム型(無色)との互変異性体が共存していることが実験的に明らかにされている[13]。しかし、MDP については水溶液中の詳しい分子構造は解明されておらず、MO との pH 変化に伴う変色の差異についての合理的な説明は提唱されていない。

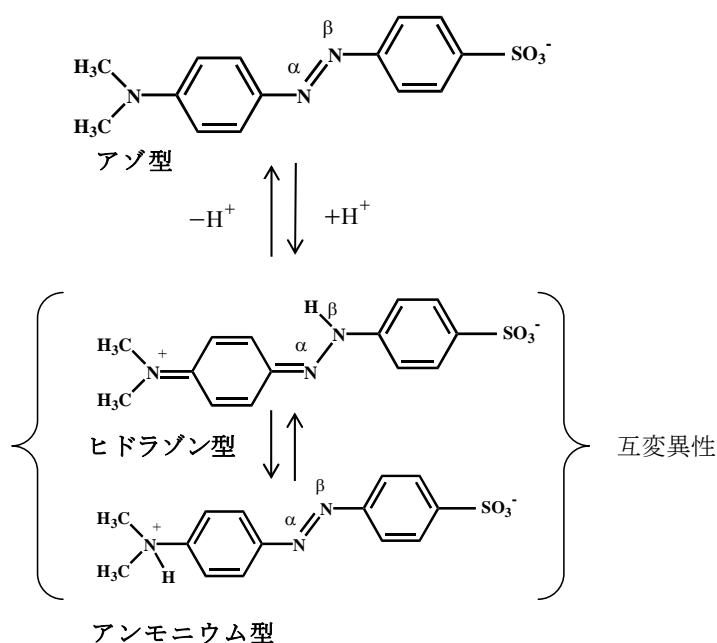


図 1-6 MO の中性と酸性水溶液におけるプロトネーション平衡

現在は共鳴ラマンに加えて FT ラマン、 ^1H 、 ^{15}N 、および ^{13}C NMR スペクトル、X 線結晶構造解析などをこの分野の研究に比較的手軽に応用することができるようになった。筆者はラマン分光を中心に上記の手法を用いて、水溶液中の MDP の分子構造を総合的・実証的に決定し、MO と異なる変色のメカニズムの解明を試みた。

第 2 章 MDP のラマンスペクトルの測定結果と解析

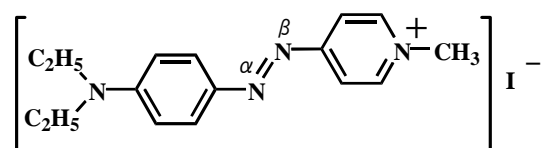
2.1. 合成した MDP とその安定同位体化合物

ラマンスペクトルの各バンドを帰属する手法としては、類似化合物の既に帰属が報告されているラマンバンドを参考にする方法がよく用いられる。しかしこの方法はあくまでも類推であり、分子構造を議論する上で基礎となるラマンバンドの帰属は、同位体化合物の測定より得られる同位体シフトを用いる必要がある。そのため以下に示す MDP の三種の ^{15}N 、四種の重水素誘導体を合成した。 ^{15}N 誘導体は ^{15}N NMR スペクトルの帰属に、重水素誘導体は ^{13}C NMR スペクトルの帰属にも使用した。

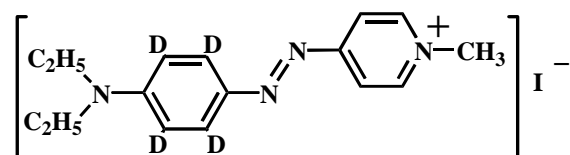
物質名 (略称)

構造式

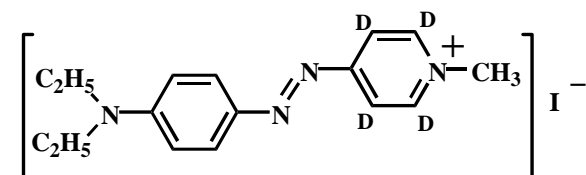
1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP)



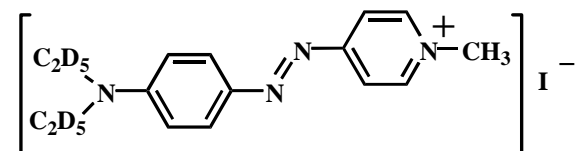
1-Methyl-4-(4-diethylaminophenyl-d₄-azo)-pyridinium iodide (MDP-PhD)



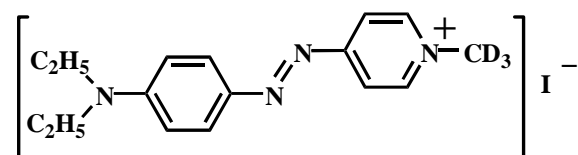
1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium-d₄ iodide (MDP-PyD)



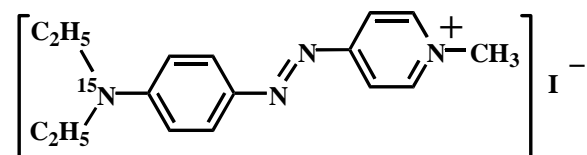
1-Methyl-4-(4-diethyl-d₁₀-aminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP-EtD)



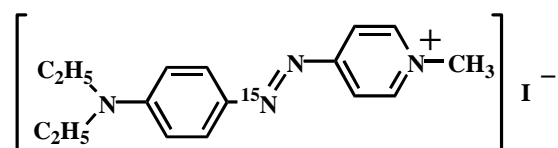
1-Methyl-d₃-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium iodide (MDP-MeD)



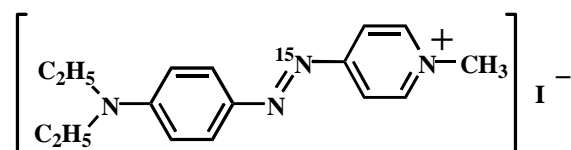
1-Methyl-4-(4-diethylamino-¹⁵N-phenylazo)-pyridinium iodide (MDP-¹⁵N_{amino})



1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo-¹⁵N_α)-pyridinium iodide (MDP-¹⁵N_α)



1-Methyl-4-(4-diethylaminophenylazo-¹⁵N_β)-pyridinium iodide (MDP-¹⁵N_β)



2.2. 中性水溶液と固体のラマンスペクトル

MDP の中性水溶液について、ラマンスペクトルの測定結果を図 2-1 に示し、測定波数、同位体シフト、バンドの帰属を表 2-1 に示した。これらのスペクトル原図は資料 1 に記載した。

バンドの強度、およびバンドの形状を以下の略号で示した。vs (very strong 非常に強い)、s (strong 強い)、m (medium 中程度)、w (weak 弱い)、vw (very weak 非常に弱い)、sh (shoulder 肩状)。また振動形を ν (伸縮振動)、 δ (変角振動) の略称で表した。

図 2-1 (a) 1 において、MDP 水溶液の FT-Raman スペクトルに現れる 1640cm^{-1} (vs) バンドは MDP-PyD では 1614cm^{-1} に移動し、MDP-PhD ではシフトしない。またすべての ^{15}N シフトは 1cm^{-1} 以下である。ピリジン環 8a (Wilson's numbering[14]) (P8a) 振動は 1600cm^{-1} 付近に現れるが、ピリジニウム塩の場合は 1640cm^{-1} 付近に現れる[15,16]。N-methylpyridinium iodide 水溶液では 1646cm^{-1} に観察され、D₅ 体では 1600cm^{-1} である[17]。それゆえ、MDP の 1640cm^{-1} バンドを P8a に帰属した。

MDP の 1606cm^{-1} (w) に現れるバンドは MDP-PhD では 1582cm^{-1} に、MDP-PyD では 1599cm^{-1} に現れる。また、 ^{15}N シフトはほとんど観察されなかった。ベンゼン環 8a (B8a) バンドは 1600cm^{-1} 付近に期待され、p-xylene では 1606cm^{-1} で、ベンゼン環の重水素化によるシフトは 26cm^{-1} である[18]。それゆえ、このバンドを B8a に帰属した。

一般にトランスアゾベンゼン系分子の $\nu\text{N}=\text{N}$ は、ラマンスペクトルで $1380\sim 1463\text{cm}^{-1}$ 領域に大きな強度で現れる[19]。このバンドは α または β 位の窒素 (N_α , N_β) を ^{15}N に置換すると大きな波数シフトを示す[13]。MO ではアゾ基の伸縮振動が 1420cm^{-1} にあり、 α または β 窒素を ^{15}N 置換すると、どちらも約 35cm^{-1} 低波数側へシフトする[13]。これに対して MDP ではこれに対応するバンドは見あたらない。 1424cm^{-1} (m) のバンドは、 N_α , N_β のどちらを ^{15}N 置換しても同位体シフトは観察されなかった。また、 N_{amino} を ^{15}N 置換すると 8cm^{-1} 低波数側へシフトした。このことからこのバンドは $\nu\text{N}=\text{N}$ 由来ではなく、 $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{amino}}+\text{B19b}$ と帰属した。 1290cm^{-1} (s) に観察されるバンドは MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ で低波数側へ 3cm^{-1} シフト

し、MDP-PyD でわずかに高波数側へのシフトを示した。これらの結果からこのバンドはアゾ基の伸縮振動が寄与しているが、ピリジニウム環振動ともカップルした振動であると考えられ、N-N-C(Py) 部位の振動に帰属した。

MDP の $1271\text{ cm}^{-1}(\text{sh})$ のバンドは、MDP-PyD では低波数側へ 3 cm^{-1} シフトし、MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ では強度 m で、 9 cm^{-1} シフトして観察された。これらの結果からこのバンドは 1290 cm^{-1} のバンドと同じく、アゾ基の伸縮振動とピリジニウム環振動がカップルしたものであり、上記と同じ N-N-C(Py) 部位の振動であるが、位相が異なる振動に帰属した。

MDP の $927\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に現れるバンドは MDP-PhD で 2 cm^{-1} 、MDP-PyD で 81 cm^{-1} 、MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ で 4 cm^{-1} 、MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ で 8 cm^{-1} それぞれ低波数側へシフトし、MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ では同位体シフトは認められず P5 バンドに帰属した。その他のバンドも同様に同位体シフトをもとに帰属した。

次に MDP の濃厚水溶液と固体結晶の FT ラマンスペクトル、および希薄水溶液の共鳴ラマンスペクトルを比較した (図 2-1 (a)1, (b), (c) と 表 2-1)。濃厚水溶液で $1640\text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ に現れる P8a バンドは、固体結晶で $1636\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ に、希薄水溶液では $1643\text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ に現れる。また濃厚水溶液で $1606\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に現れる B8a バンドは、固体結晶では $1596\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に、希薄水溶液では $1605\text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ に現れる。濃厚水溶液で $1505\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ に現れる P19a バンドは、固体結晶では $1503\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ に、希薄水溶液では $1507\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ に現れる。表 2-1 に示すように、他のバンドの位置も三つの状態間で、共鳴効果により対応するバンド強度の差は大きいですが、それぞれのバンド位置が対応している。このことから三つの状態における MDP の分子構造は、ほとんど差がないものと考えられる。

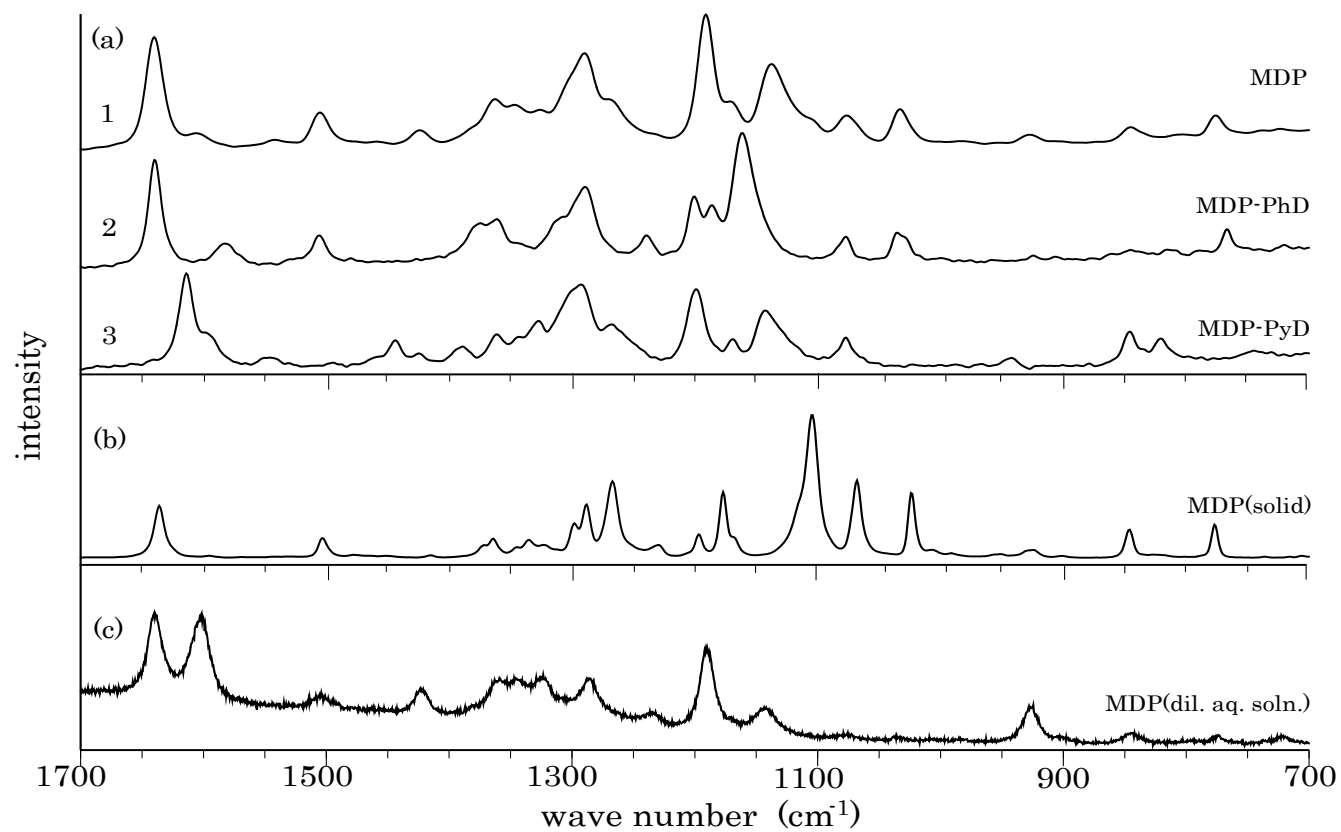


図 2-1 MDP とその同位体化合物のラマンスペクトル

- (a) 水溶液 (2.5×10^{-1} M, pH=6.8) の FT-ラマンスペクトル
- (b) 固体の FT-ラマンスペクトル
- (c) 希薄溶液(1.0×10^{-4} M, pH=6.4) の共鳴ラマンスペクトル

表 2-1 MDP の中性水溶液および中性固体のラマンバンドの波数 (cm^{-1}) と同位体シフト

FT-Raman									Resonance Raman	
Obs.			D-shift ^a		¹⁵ N-shift ^b			Obs.	Obs.	Assignment
MDP	MDP-PhD	MDP-PyD	MDP-EtD	MDP-MeD	¹⁵ N _{amino}	¹⁵ N _{α}	¹⁵ N _{β}	MDP (solid)	MDP	
1640 vs	1640 vs	1614 vs	0	0	0	0	0	1636 s	1643 vs	P8a
1606 w	1582 m	1599 sh	1	0	0	0	0	1596 w	1605 vs	B8a
1542 w	1525 sh	1546 w	-6	4	-	0	0	1544 vw	-	B8b
1505 m	1506 m	1444 m	0	-4	0	0	0	1503 m	1507 m	P19a
1424 m	1361 m	1425 w	-13	1	-8	0	0	1415 w	1426 m	vC-N _{amino} +B19b
1363 m	1309 sh	1361 m	-9	0	-1	-1	-3	1364 m	1362 m	B14
1290 s	1289 s	1293 vs	-3	0	0	0	-3	1288 s	1288 m	vN-N-C(Py)
1271 sh	-	1268 m	-	1	0	-1	-9	1267 vs	1238 w	vN-N-C(Py)
1191 vs	1162 vs	1199 s	1	0	0	0	-1	1197 m	1193 vs	B7a
1171 sh	906 w	1169 m	-1	-2	0	-1	-1	1177 s	1174 sh	B9a
1138 s	816 w	1143 s	8	2	0	-1	-2	-	1146 m	B18b
1033 m	1035 m	942 m	0	0	2	1	0	1024 s	1038 w	P18a
927 w	925 vw	846 m	-2	2	0	-4	-8	925 w	929 s	P5
845 w	846 vw	821 m	0	-1	0	0	-1	846 m	848 w	P1
776 m	767 m	745 m	-5	-16	0	0	-4	777 m	776 w	P17b

^a v(deuterated MDP) - v(MDP).^b v(MDP-¹⁵N) - v(MDP).

2.3. 酸性水溶液と固体塩酸塩のラマンスペクトル

ラマンスペクトルの測定結果を図 2-2 に、測定波数、同位体シフト、バンドの帰属を表 2-2 に示した。これらのスペクトル原図は資料 1 に記載した。

図 2-2 (a) 1 において MDP 酸性水溶液の FT-Raman スペクトルに現れる $1649\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ のバンドは MDP-PhD では 1648 cm^{-1} に存在するが、MDP-PyD ではその領域に全く観察されず、 $1614\text{ cm}^{-1}(\text{sh})$ へ移動したと考えられ、P8a に帰属できる。この P8a は、溶液が中性から酸性に変化したことによって 9 cm^{-1} 高波数側へシフトした。

$1629\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ に現れるバンドは MDP-PyD では変化しないが、MDP-PhD では 1595 cm^{-1} に現れ、B8a に帰属した。この B8a は溶液が中性から酸性に変化したことによって、 23 cm^{-1} 高波数側へシフトした。

$1608\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ に現れるバンドは MDP-PhD でも MDP-PyD でも存在するが、重塩酸中では消失することから、プロトネーションにより新たに生じた N-H 結合の変角振動 ($\delta\text{N-H}$) に帰属できる。また中性水溶液ではこれに相当するバンドはない。このバンドの ^{15}N 同位体シフトは $^{15}\text{N}_\beta$ 置換体の場合のみ 3 cm^{-1} であり、 $^{15}\text{N}_\alpha$ 置換体と $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 置換体のどちらでもこのバンドの位置は MDP の場合と比べてほとんど変化しなかった。それゆえこのバンドは $\delta\text{N}_\beta\text{-H}$ と考えられる。MO は濃硫酸中で N_β と N_{amino} の二つの窒素に diprotonation した形をとり、 $\delta\text{N}_\alpha\text{-H}$ は 1637 cm^{-1} に存在し、ベンゼン環の重水素化では変化しないが、重濃硫酸中では消失することが報告されている[20]。

$1460\text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ に現れるバンドは MDP-PhD では 1452 cm^{-1} に移動した。MDP-PyD では $1482\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ と $1441\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ のバンドに分裂したと考えられる。MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ では 6 cm^{-1} 、MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ では 5 cm^{-1} それぞれ低波数側へシフトしたが、 $^{15}\text{N}_\beta$ 置換ではほとんどシフトしなかった。それ故このバンドは $\nu\text{N}=\text{N}$ ではなく、 $\nu\text{N}_{\text{amino}}\text{-C(Ph)}$ と $\nu\text{C-N}_\alpha$ および B19b がカップルしたバンドであると帰属した。

$1216\text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ に現れるバンドは MDP-PhD では $1201\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ へ移動し、MDP-PyD および ^{15}N 置換体ではほとんどシフトしない。*p*-xylene の B7a は 1205 cm^{-1} で、ベンゼン環重水素化で 14 cm^{-1} 低波数シフトする[18]。それ故このバンドを B7a に帰属した。

1186 cm^{-1} (w) に現れるバンドは MDP-PhD で 1139 cm^{-1} に、MDP-PyD では変化せず、MDP-EtD で 6 cm^{-1} 高波数側へシフトし、MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$, MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ では変化せず、MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ では 7 cm^{-1} 低波数側へシフトした。それ故、このバンドは $\nu\text{N}_{\text{amino}}\text{-C(Ph)}$ の寄与が大きな B13 に帰属した。

1168 cm^{-1} (m) に現れるバンドは MDP-PhD で 907 cm^{-1} (m) になり、MDP-PyD、MDP-MeD、MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ 、MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ では変化せず、MDP-EtD で 14 cm^{-1} 低波数側へシフトした。それ故、このバンドを B9a に帰属した。その他のバンドも同様に同位体シフトをもとに帰属した。

次に中性状態の MDP の場合と同様に、塩酸酸性濃厚水溶液と固体塩酸塩の FT ラマンスペクトル、および塩酸酸性希薄水溶液の共鳴ラマンスペクトルを比較した (図 2-2 (a)1, (b), (c) と 表 2-2)。塩酸酸性濃厚水溶液で 1649 cm^{-1} (s) に現れる P8a バンドは、固体塩酸塩で 1641 cm^{-1} (vs) に、塩酸酸性希薄水溶液で 1650 cm^{-1} (m) に現れる。B8a バンドは、塩酸酸性濃厚水溶液で 1629 cm^{-1} (s)、固体塩酸塩で 1624 cm^{-1} (s)、塩酸酸性希薄水溶液で 1630 cm^{-1} (vs) に現れる。P19a バンドは、塩酸酸性濃厚水溶液で 1528 cm^{-1} (s)、固体塩酸塩で 1524 cm^{-1} (s)、塩酸酸性希薄水溶液で 1528 cm^{-1} (m) に現れる。表 2-2 示すように、他のバンドの位置も三種の状態間でそれぞれ対応している。このように三種の状態中の MDP の分子構造は中性状態の場合と同様、ほとんど差はないものと考えられる。

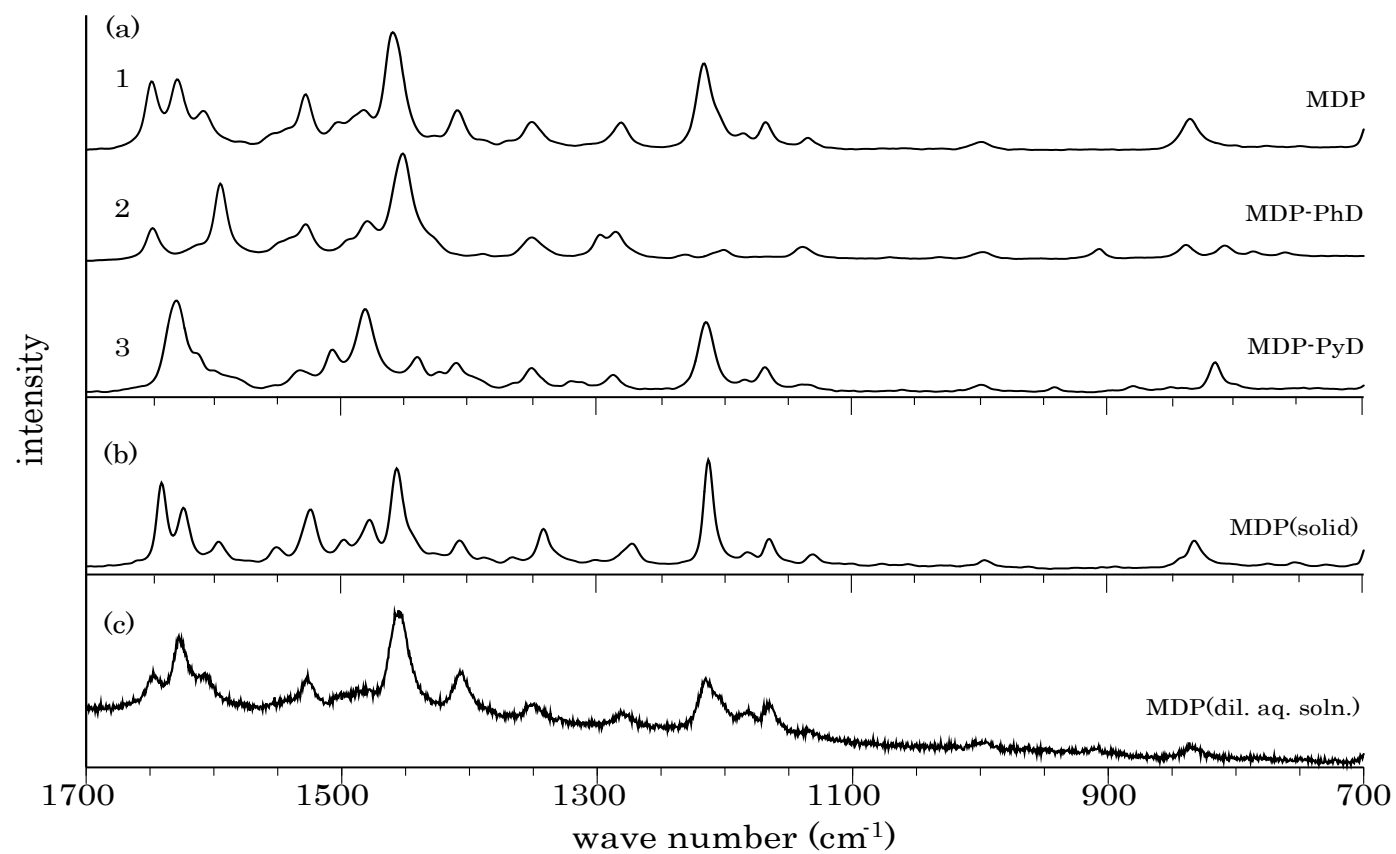


図 2-2 酸性状態での MDP とその同位体化合物のラマンスペクトル

(a) 水溶液 ($2.5 \times 10^{-1} \text{M}$, $\text{pH}=1.0$) の FT-ラマンスペクトル

(b) 固体の FT-ラマンスペクトル

(c) 希薄溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{M}$, $\text{pH}=1.0$) の共鳴ラマンスペクトル

表 2-2 MDP の酸性水溶液および酸性固体のラマンスバンドの波数 (cm^{-1}) と同位体シフト

FT-Raman									Resonance Raman	
Obs.			D-shift ^a		¹⁵ N-shift ^b			Obs.	Obs.	Assignment
MDP	MDP-PhD	MDP-PyD	MDP-EtD	MDP-MeD	¹⁵ N _{amino}	¹⁵ N _{α}	¹⁵ N _{β}	MDP(solid) ^c	MDP	
1649 s	1648 m	1614 sh	-	-	0	0	0	1641 vs	1650 m	P8a
1629 s	1595 s	1629 s	0	0	0	0	-2	1624 s	1630 vs	B8a
1608 m	1611 sh	1614 sh	0	-1	0	0	-3	1596 m	1609 m	δNH
1528 s	1528 m	1482 s	-2	-2	-1	0	-1	1524 s	1528 m	P19a
1483 m	1480 m	1441 m	-	-1	0	0	0	1478 m	1483 vw	P19b
1460 vs	1452 vs	(1482 s 1441 m	-3	0	-6	-5	-1	1457 vs	1457 vs	$\nu\text{N}_{\text{amino}}\text{-C(Ph)}+\nu\text{C-N}\alpha+\text{B19b}$
1409 m	1351 m	1410 m	3	0	-1	-5	-1	1408 m	1408 m	B19b
1351 m	1298 m	1351 m	2	0	0	0	0	1342 m	1352 m	B14
1281 m	1286 m	942 w	4	-1	0	0	-1	1273 m	1282 m	P3
1216 vs	1201 m	1215 s	5	0	0	-1	-1	1213 vs	1216 s	B7a
1186 w	1139 m	1185 w	6	-1	-7	0	-1	1183 w	1186 w	B13 + $\nu\text{N}_{\text{amino}}\text{-C(Ph)}$
1168 m	907 m	1167 m	-14	0	0	0	0	1165 m	1170 m	B9a
1135 w	809 m	1136 vw	-24	0	-2	0	-2	1131 w	1141 w	B18b
836 m	839 m	816 m	2	-1	0	-2	-1	833 m	840 w	P1
697 m	679 m	693 m	-35	-2	0	-1	-1	698 m	695 m	B4

^a $\nu(\text{deuterated MDP}) - \nu(\text{MDP})$.^b $\nu(\text{MDP-}^{15}\text{N}) - \nu(\text{MDP})$.^c acidic solid.

第 3 章 MDP の核磁気共鳴スペクトルの測定結果と解析

^{15}N NMR スペクトルは MDP 分子を構成する窒素原子を質量数 15 の同位体に置き換えた三種類の化合物を用いて測定した。 ^{13}C NMR は天然存在同位体比の MDP を使用して測定した。MDP の酸性溶液中のプロトネーション部位の究明のため、 ^{15}N NMR と ^{13}C NMR の各シグナルの化学シフトを、中性および酸性の条件下で求めた。その結果をそれぞれ図 3-1～図 3-6、図 3-7～図 3-13 に示す。

3.1. ^{15}N NMR スペクトル

自然界における窒素の安定同位体 ^{15}N は地球上の全窒素のうちわずか 0.366% であり、極めて少ない。MDP 分子中にはアゾ基の N_α 、 N_β 、アミノ基の N_{amino} 、およびピリジニウム環アザ窒素の四種類の窒素が存在するので、自然の状態のままではたとえ測定ができたとしても、 ^{15}N NMR シグナルの帰属は一義的にならない。そのため、ピリジニウム環アザ窒素以外の三種の窒素について、それぞれ ^{15}N の割合を 98% まで同位体濃縮をした化合物を合成し、明確な ^{15}N NMR スペクトルを測定した。参照物質としてホルムアミドを使用し、化学シフト値を液体アンモニア基準値に換算した。国際純正・応用化学会(IUPAC)はニトロメタンを基準物質として用いることを推奨している。しかしニトロメタンの化学シフトは ^{15}N NMR スペクトル領域の最も低磁場側に存在するから、これを基準物質とすると、これより低磁場側にある化学シフトを正の値とするため、すべての ^{15}N 化学シフトの値は負の値となる。実際の測定ではこの欠点を解消する目的で、基準物質に液体アンモニアを用い、IUPAC もこれを認めている。液体アンモニアは最も高磁場側にシグナルを持つので、すべての ^{15}N 化学シフトの値は正の値となる。今回の測定では、試料と参照物質のホルムアミドとを同時に測定した。その結果、ホルムアミド ^{15}N の化学シフト測定値は -297 であった。文献値は液体アンモニア基準で 112 であるので[21]、MDP- ^{15}N の実測値に 409 を加えて同基準に換算した(表 3-1)。MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ 、MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ 、および MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 重水溶液を中性から酸性に変化させると、 ^{15}N シグナルはそれぞれ $^{15}\text{N}_\alpha$ が低磁場側へ 127ppm、 $^{15}\text{N}_\beta$ が高磁場側へ 212ppm、 $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ が低磁場側へ 60ppm シフトした。 ^{15}N NMR スペクトルを図 3-1～3-6 に示す。なお図中の数値は測定値であ

り、()内は換算値である。

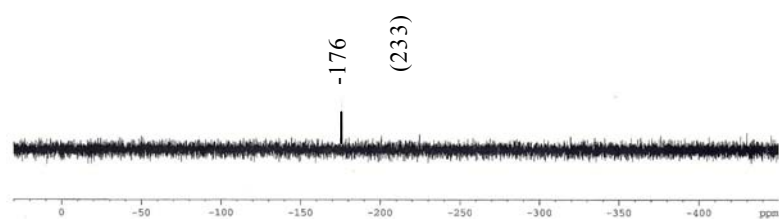


図 3-1 MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ 中性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

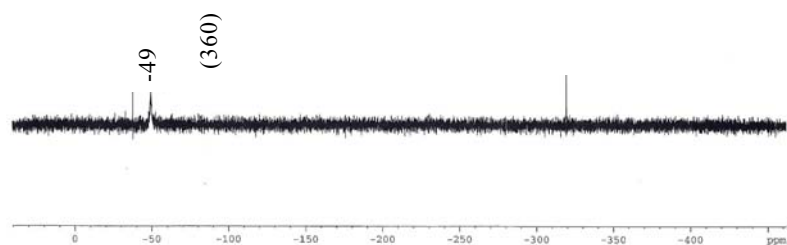


図 3-2 MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ 酸性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

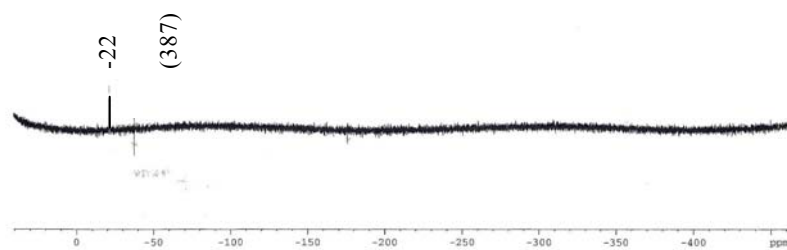


図 3-3 MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ 中性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

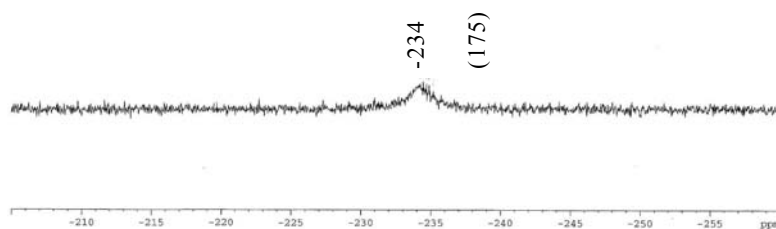


図 3-4 MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ 酸性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

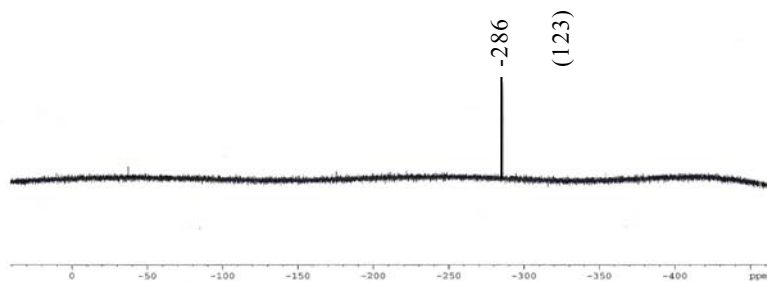


図 3-5 MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 中性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

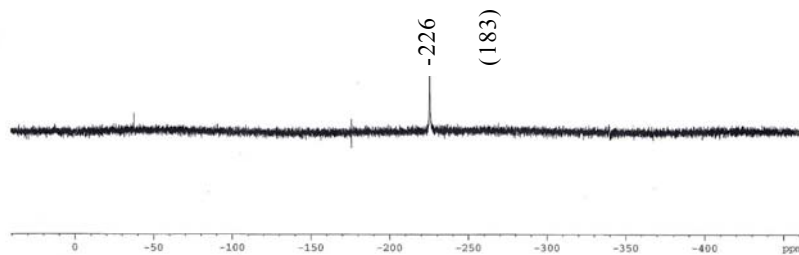


図 3-6 MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 酸性重水溶液の ^{15}N NMR シグナル(δppm)

表 3-1 中性および酸性重水溶液における ^{15}N NMR シグナル(δppm)

	MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$	MDP- $^{15}\text{N}_\beta$	MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$
neutral	233	387	123
acidic	360	175	183
Δ	127	-212	60

$\Delta = \delta(\text{acidic}) - \delta(\text{neutral})$

Reference compound: liquid ammonia

一般にプロトネーションにより窒素原子の孤立電子対が失われると ^{15}N NMR シグナルは高磁場側へシフトすることが知られており、アゾベンゼンでは 160ppm、ピリジンでは 102ppm 高磁場側へシフトすることが報告されている[21]。

3.2. ^{13}C NMR スペクトル

MDP、MDP-PhD および MDP-PyD の中性重水溶液の ^{13}C NMR スペクトル(BBD と DEPT[22] p.75 用語集参照)の結果を比較検討することにより ^{13}C シグナルの帰属を行った。さらにプロトネーション部位の検討をするために MDP の重水溶液を中性から酸性に変化させたときの全炭素の ^{13}C シグナル位置の変化を調べた。

中性重水溶液では図 3-7 に示すように DEPT135、DEPT90、BBD の三種の測定を行った。DEPT135 では CH、CH₃ シグナルは横軸の上に、CH₂ は下に現れ、DEPT90 では CH だけが上に現れる。BBD では全部の ^{13}C シグナルが出現するから、ここだけにしか出現していないシグナルが 4 級炭素のシグナルである。MDP の場合 165.1 ppm、158.2 ppm、146.6ppm の 3 つのシグナルが BBD にのみ現れ、4 級炭素由来であることが判る。置換基化学シフト[23]計算値を参考にしてこの順番に MDP の炭素番号 4、10、7 (表 3-2 中の分子式参照)に帰属した。DEPT135 で横軸の下に観測される CH₂ のシグナルは 48.7ppm 1 本のみであり、これを炭素番号 13、15 に帰属した。DEPT135 の横軸上部に出現して DEPT90 には出現しないシグナルが CH₃ であり、49.4ppm と 14.9ppm のシグナルがこれに該当する。置換基化学シフトの計算値は炭素番号 1 が 39.0ppm、炭素番号 14,16 が 13.3ppm であった。これらより 49.4ppm のシグナルは炭素番号 1 に、14.9ppm のシグナルは炭素番号 14、16 に帰属した。これらは小林ら[24]の結論と一致する。

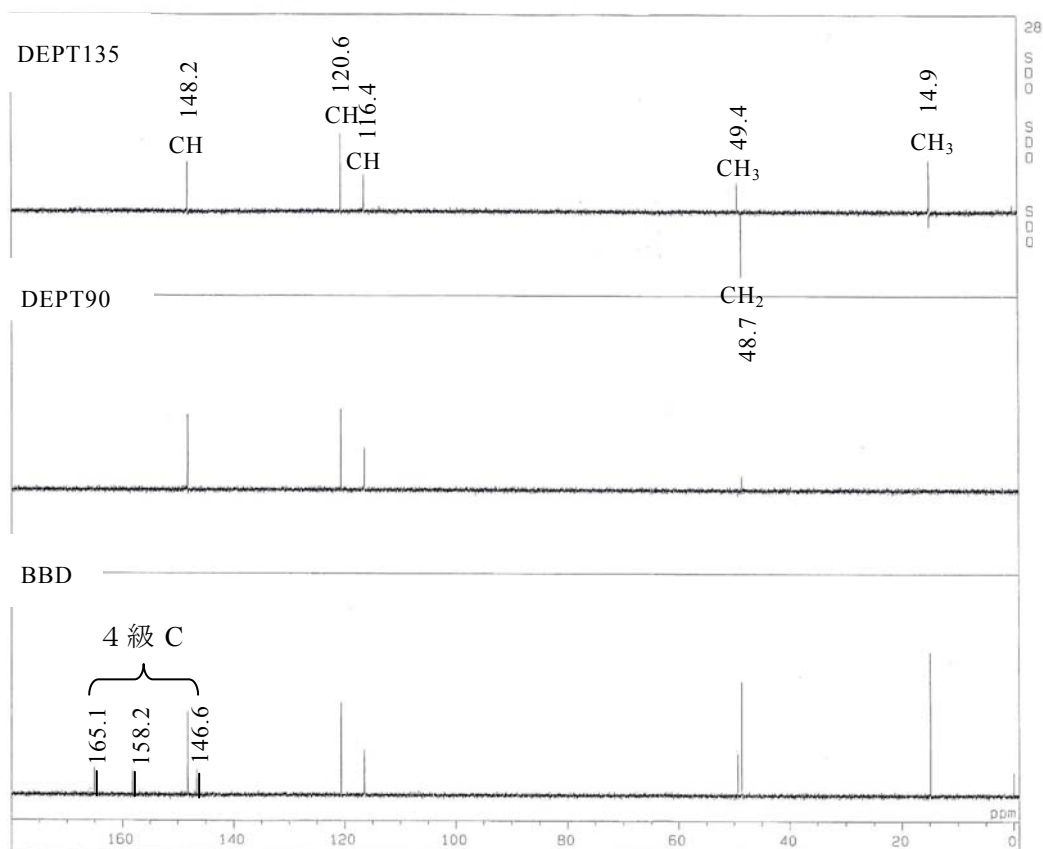


図 3-7 MDP 中性重水溶液の ^{13}C NMR シグナル(δppm)

4 級炭素を除く芳香環炭素シグナルは図 3-7 に示すように、DEPT135 と DEPT90 の両方に出現する 148.2ppm と 120.6ppm と 116.4ppm の 3 本が考えられる。本来ならば 2,6 位、3,5 位、8,12 位と 9,11 位の炭素シグナルが合計 4 本現れるはずであるから、どれかが重なっていると思われる。一般に炭素に結合している水素を重水素置換すると、その炭素のシグナル強度は大きく減少する。その理由は ^1H が ^2H に置き換わると、一般に双極子緩和が起こりにくくなるため、結合している ^{13}C の縦緩和時間が長くなる。そのため積算時のパルスの繰り返しとともに起こる飽和現象により、シグナルが極めて小さくなったり消失したりする[25]。MDP と MDP-PhD および MDP-PyD の ^{13}C NMR スペクトルを比較すると、図 3-8～図 3-10 に示すように、上記 3 本のうち MDP-PhD では 116.4ppm のシグナルが消失し、MDP-PyD では 120.6ppm と 148.2ppm のシグナルが消失している。このことから 116.4ppm のシグナルをベンゼン環炭素に、120.6ppm と

148.2ppm のシグナルをピリジニウム環炭素に帰属した。MDP-PhD で 1 本しか消失しないのはベンゼン環の 2 本のシグナルが 1 本に重なっていると思われる。置換基化学シフトの計算値を参考にして 148.2ppm をピリジニウム環 2,6 位炭素に、120.6ppm を 3,5 位炭素に帰属した。

DEPT135

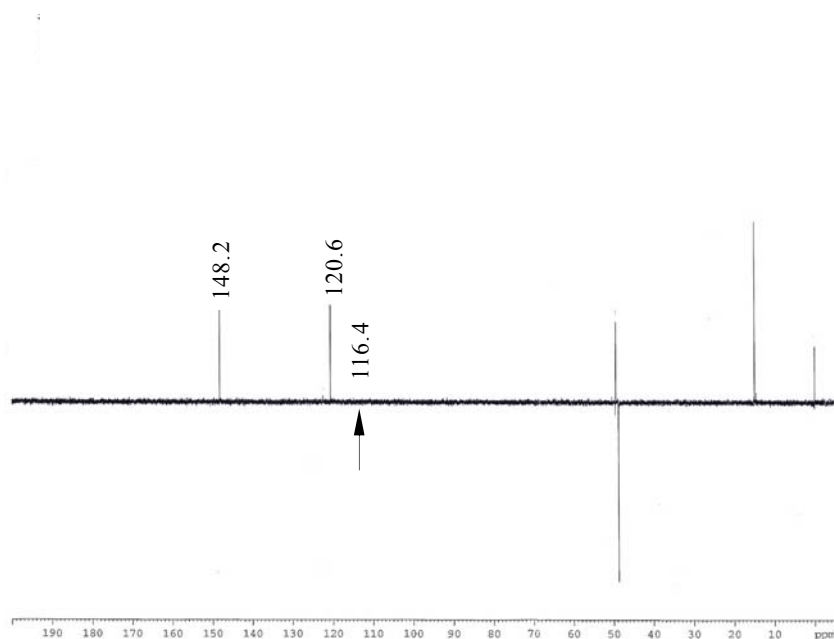


図 3-8 MDP-PhD 中性重水溶液の ^{13}C NMR DEPT135 シグナル(δppm)

図中 \uparrow はベンゼン環シグナル消失箇所

DEPT90

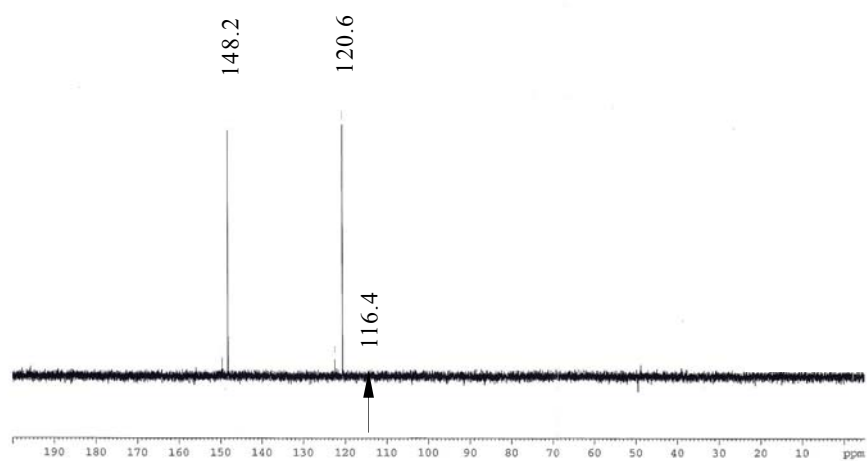


図 3-9 MDP-PhD 中性重水溶液の ^{13}C NMR DEPT90 シグナル(δppm)

図中↑ はベンゼン環シグナル消失箇所

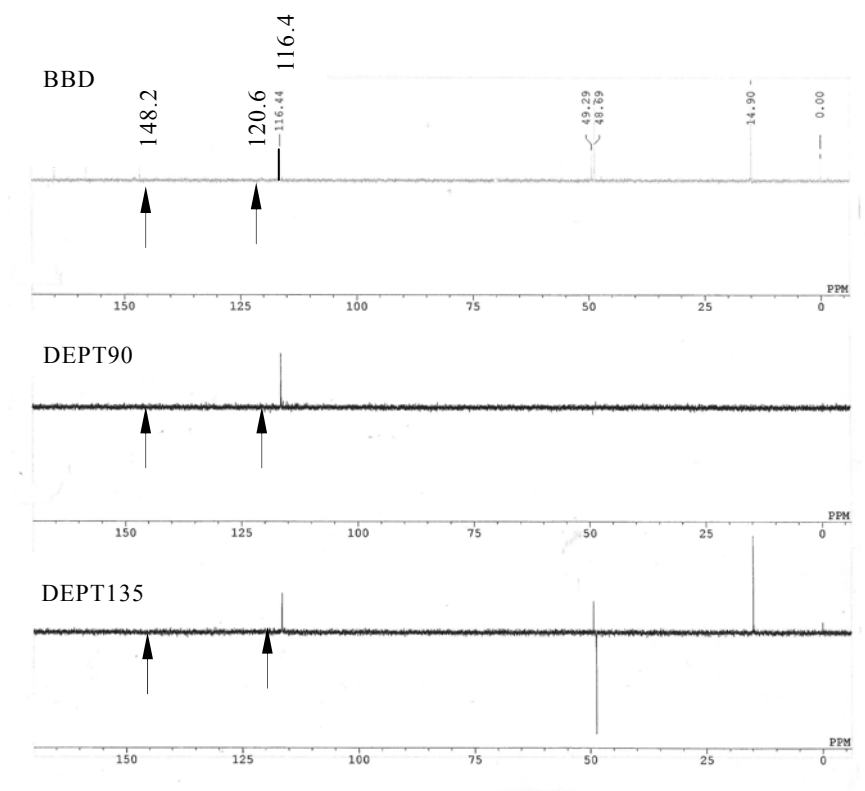


図 3-10 MDP-PyD 中性重水溶液の ^{13}C NMR

図中 \uparrow はピリジニウム環シグナル消失箇所

酸性重水溶液の ^{13}C NMR スペクトルを図 3-11～図 3-13 に示す。各シグナルの帰属は中性の場合と同じように行った。中性および酸性重水溶液における ^{13}C NMR シグナルと帰属の一覧を表 3-2 に示す。この結果から重水溶液を中性から酸性にしたとき、メチレン基の炭素ではなくピジニウム環炭素シグナルが最も大きくシフトしていることが判った。

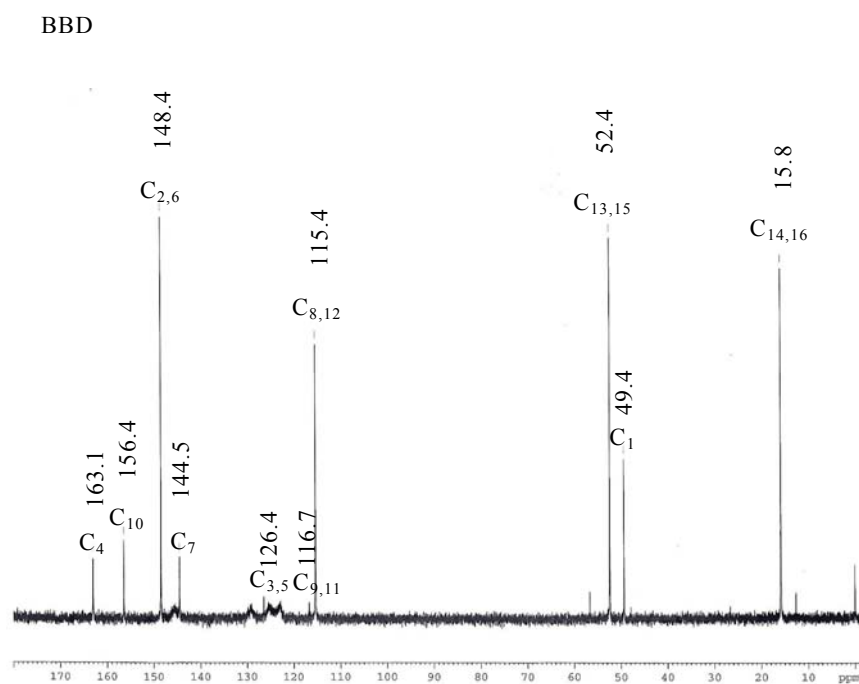


図 3-11 MDP 酸性重水溶液の ^{13}C NMR BBD シグナル(δppm)

DEPT135

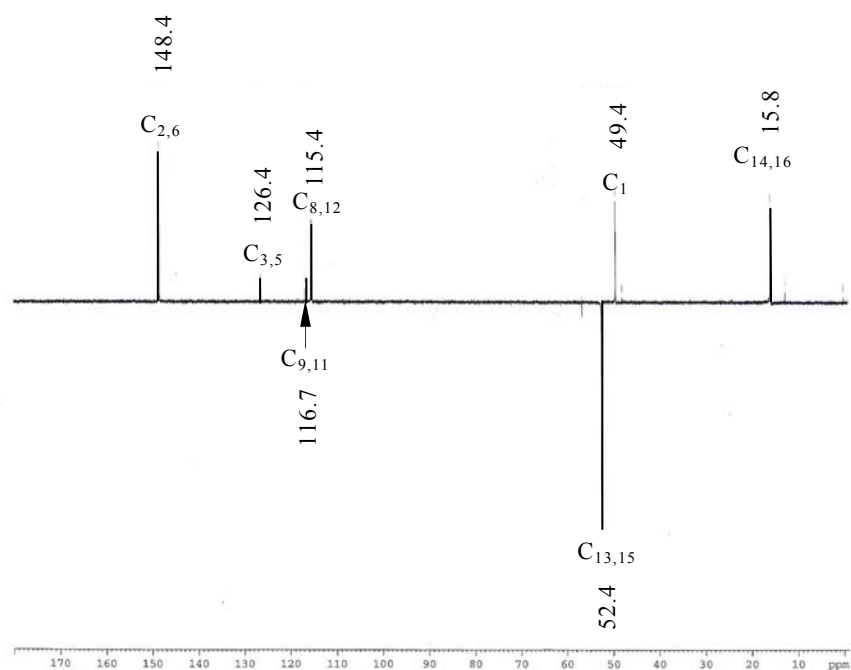


図 3-12 MDP 酸性重水溶液の ^{13}C NMR DEPT135 シグナル(δppm)

DEPT90

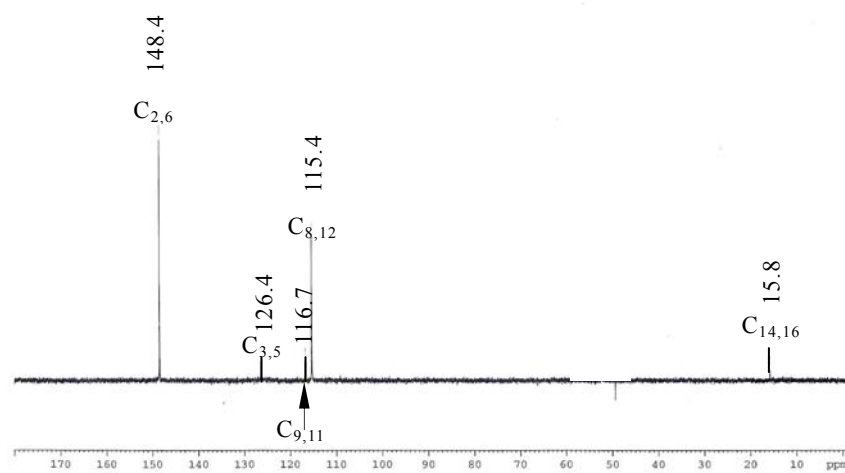


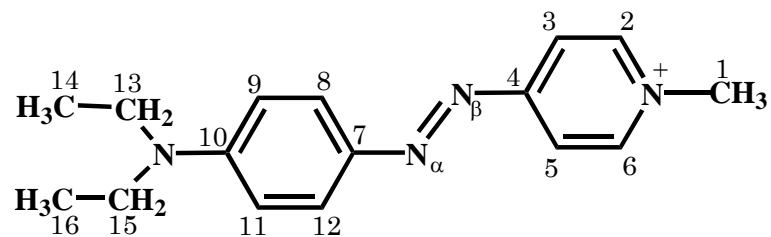
図 3-13 MDP 酸性重水溶液の ^{13}C NMR DEPT 90 シグナル(δppm)

表 3-2 中性および酸性重水溶液における ^{13}C NMR シグナル(δppm)

	N-Ethyl		Benzene ring				Pyridinium ring			Methyl
	C14,16	C13,15	C10	C9,11	C8,12	C7	C4	C3,5	C2,6	C1
neutral	14.9	48.7	158.2	116.4	116.4	146.6	165.1	120.6	148.2	49.4
acidic	15.8	52.4	156.4	116.7	115.4	144.5	163.1	126.4	148.4	49.4
Δ	0.9	3.7	-1.8	0.3	-1.0	-2.1	-2	5.8	0.2	0

$\Delta = \delta(\text{acidic}) - \delta(\text{neutral})$.

Reference compound : TSP- d_4 .



第 4 章 MDP 結晶の X 線構造解析

中性結晶の X 線構造解析の結果[26]、単位格子は図 4-1 に示すように、単斜晶系で、4 分子からなり、空間群は $P2_1/n$ で $R=0.039$ であった。解析結果の詳細は資料 2 に記載した。

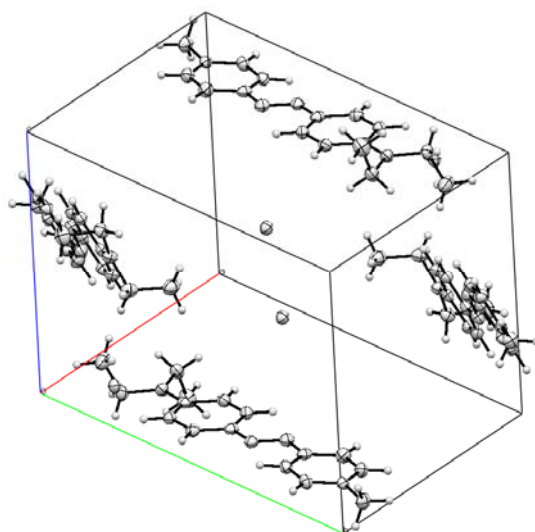


図4-1 MDP結晶の単位格子

結晶を構成する分子中の原子の番号を図 4-2 ORTEP 図に、CH を除く原子間結合距離を表 4-1 に示す。I1 はヨウ素イオン I⁻ であり、ベンゼン環の近傍に存在している。

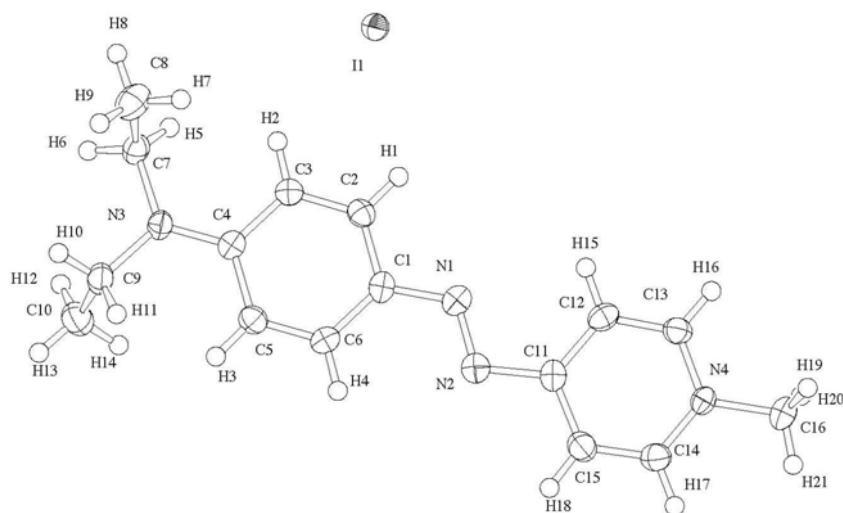


図4-2 ORTEP図

表 4-1 結合距離 (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
N1	N2	1.28	N1	C1	1.38
N2	C11	1.41	N3	C4	1.35
N3	C7	1.47	N3	C9	1.47
N4	C13	1.35	N4	C14	1.34
N4	C16	1.47	C1	C2	1.40
C1	C6	1.41	C2	C3	1.36
C3	C4	1.42	C4	C5	1.42
C5	C6	1.36	C7	C8	1.52
C9	C10	1.51	C11	C12	1.40
C11	C15	1.39	C12	C13	1.37
C14	C15	1.35			

結晶 MDP のアゾ基の N_{α} - N_{β} の結合距離は 1.28 Å、 C - N_{α} の結合距離は 1.38 Å、 C - N_{β} の結合距離は 1.41 Å であった。これらを典型的なアゾ化合物 8 種類と比較し表 4-2 に示す。

表 4-2 MDP と典型的なアゾ化合物の C - $N_{\alpha}=N_{\beta}$ - C 部分の結合距離 (Å)

Azo Dyes	C - N_{α}	$N_{\alpha}=N_{\beta}$	N_{β} - C
MDP[26]	1.38	1.28	1.41
Methyl orange[27]	1.41	1.24	1.44
<i>N,N</i> -Dimethyl-4-((2-pyridyl)diazonyl)-aniline[28]	1.43	1.26	1.40
<i>trans-p,p'</i> -Dibromoazobenzene[29]	1.43	1.28	1.43
<i>cis</i> -Azobenzene[30]	1.44	1.25	1.44
<i>trans</i> -Azobenzene[31]	1.43	1.24	1.43
4,4'-Azodiphenetole[32]	1.43	1.26	1.42
<i>trans</i> -Decafluoroazobenzene[33]	1.42	1.22	1.42
4,4'-Diazene-1,2-diyl dibenzoic acid[34]	1.43	1.24	1.43

第 5 章 考察と結論

5.1. 中性状態における MDP の分子構造

一般にトランスアゾベンゼン系分子の $\nu\text{N}=\text{N}$ は、ラマンスペクトルの $1380\sim 1463\text{ cm}^{-1}$ 領域に大きな強度で現れ[19]、アゾ基- $\text{N}_\alpha=\text{N}_\beta$ -の α または β 窒素を ^{15}N に置換すると大きな波数シフトを示す[13]。MDP では、この領域に 1424 cm^{-1} (m)のバンドが現れるが、 N_α 、 N_β のどちらを ^{15}N 置換しても同位体シフトは観察されなかった。また、 N_{amino} を ^{15}N 置換すると 8 cm^{-1} 低波数側へシフトすることなどからこのバンドは、 $\nu\text{N}=\text{N}$ 由来ではなく $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{amino}}+\text{B19b}$ である。アゾ基の伸縮振動が寄与していると思われるバンドは 1200 cm^{-1} 領域に 2 本認められる。 1290 cm^{-1} (s)に観察されるバンドは N-N-C(Py) 部位の振動である。 1271 cm^{-1} (sh)のバンドは 1290 cm^{-1} のバンドと同じく、アゾ基の伸縮振動とピリジニウム環振動がカップルしたものであり、上記と同じ N-N-C(Py)部位の振動で、位相が異なる振動である。このようにアゾ基の伸縮振動が最も寄与しているバンドは 1290 と 1271 cm^{-1} に存在し、この位置は通常の場合よりかなり低波数で、かつ他の振動とのカップリングも起こっている。 $-\text{N}_\alpha=\text{N}_\beta-$ が通常の二重結合ならば、局在した振動が現れ、グループ振動として観察されるはずである。これらの理由により窒素同志の結合は通常の二重結合ではなく、一重結合に近づいていると思われる。

MDP は MO と同じアミノアゾベンゼン系色素であるにもかかわらず、中性水溶液は MDP が紫、MO が黄色（吸収極大 464 nm ）である。MO は中性水溶液中では二重結合性を持つアゾ基の存在が明らかにされている[20]。MDP と MO は、中性水溶液中では色が全く異なるので、その発色団の構造も異なるはずである。

MDP の中性水溶液は可視スペクトルにおいて 569 nm に吸収極大を持ち、 $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される[24]。励起波長 514.5 nm のアルゴンレーザーで前期共鳴ラマンスペクトルを測定した(図 2-1 (c))。このスペクトルにおいて 1643 cm^{-1} に P8a、 1605 cm^{-1} に B8a バンドが同程度の強度で現れ、これらはスペクトル中で最大の強度を示した。 1193 cm^{-1} に B7a バンド(vs)が、 929 cm^{-1} に P5 バンド(s)が観測された。このことはベンゼン環およびピリジニウム環とも、発色に大きくかわ

っていることを示し、 π 電子は二つの環を中心として分子全体に広がっていると思われる。

中性水溶液中の MDP の分子構造は図 5-1 に示すアゾ型(A)と両リングキノイド型(B)を極限構造とする共鳴混成体で表される。水溶液中の真の分子構造は、ラマンスペクトルの解析と MO の分子構造との比較より、両リングキノイド型(B)の極限構造の寄与が大きい共鳴混成体であると考えられる。

典型的なアゾ化合物 8 種類と MDP の X 線結晶構造解析の結果を比較した表 4-2 より、アゾ基の N_α - N_β 結合距離は MDP が最も長くなっており、単結合に近づいていることが明らかである。 C - N_α と、 C - N_β の結合距離は他のアゾ化合物より短く、二重結合に近づいていることを示している。

MDP の濃厚水溶液と固体結晶の FT ラマンスペクトル、および希薄水溶液の共鳴ラマンスペクトルを比較すると、共鳴効果により対応するバンド強度の差は大きい、それぞれのバンド位置が対応している。このことから三つの状態における MDP の分子構造は、ほとんど差がないものと考えられる。それ故、X 線結晶構造解析に基づく結晶中での MDP の分子構造に関する議論は、上に述べた水溶液中での MDP の分子構造の解析結果を支持している。すなわち上記三つのいずれの状態においても、MDP は両リングキノイド型(B)に近いが、真の姿はアゾ型(A)の寄与もある重ね合わせ構造であるといえる。

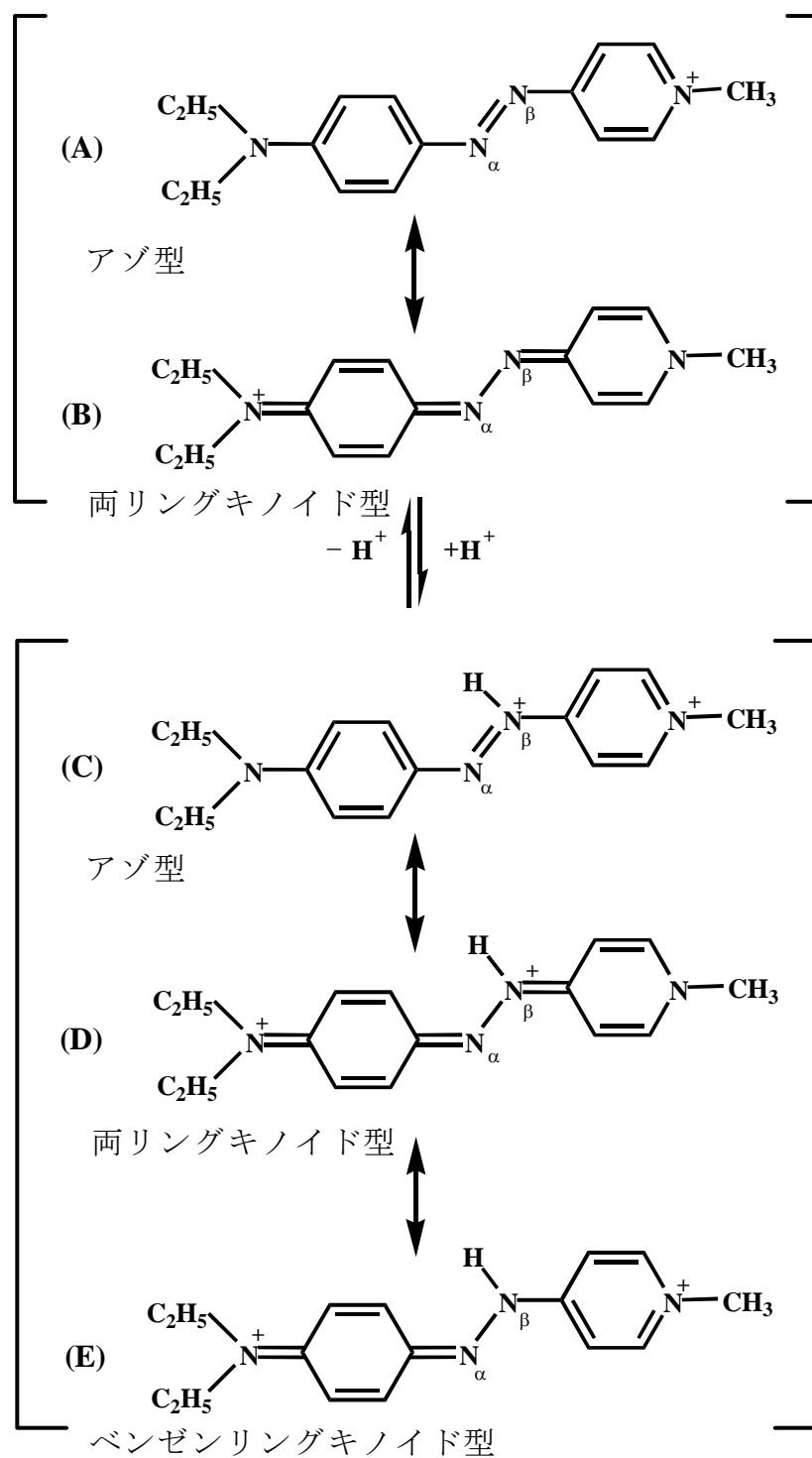


図 5-1 MDP の中性と酸性の共鳴構造とそのプロトネーション平衡図

5.2. 酸性状態における MDP の分子構造

アゾ色素は酸性水溶液中で、分子を構成するいずれかの窒素原子にプロトネーションを起こす[11]。小林らは MDP のプロトネーションの位置は、アミノ窒素であると結論付けた[24]。その理由として溶液を中性から酸性に変化させると ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルで、アミノ窒素に結合しているメチレン基の炭素のシグナルは 3.7 ppm 低磁場側へシフトするが、ピリジニウム環アザ窒素に結合しているメチル基の炭素シグナルはシフトしないことをあげている。しかし彼らはベンゼン環の炭素シグナルも、ピリジニウム環の炭素シグナルも帰属が困難という理由で、検討対象外としている。我々は DEPT 測定および MDP とその環重水素同位体化合物の ^{13}C NMR シグナルの強度変化から帰属を行った(表 3-2)。この結果から溶液を中性から酸性にしたとき、メチレン基の炭素ではなくピリジニウム環炭素シグナルが最も大きくシフトしていることが判った。

^{15}N NMR スペクトルでは MDP- $^{15}\text{N}_\alpha$ 、MDP- $^{15}\text{N}_\beta$ 、および MDP- $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 重水溶液を中性から酸性に変化させると、 $^{15}\text{N}_\alpha$ のシグナルは低磁場側へ 127ppm、 $^{15}\text{N}_\beta$ は高磁場側へ 212ppm、 $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ は低磁場側へ 60ppm シフトした (表 3-1)。一般にプロトネーションにより窒素原子の孤立電子対が失われると ^{15}N NMR シグナルは高磁場側へシフトすることが知られている[21]。

ラマンスペクトルでは MDP の 1608 cm^{-1} (m) に現れるバンドは MDP-PhD においても MDP-PyD においても観察されるが、重塩酸中では消失することから、プロトネーションにより新たに生じた N-H 結合の変角振動 ($\delta\text{N-H}$) である。また中性水溶液ではこれに相当するバンドはない。このバンドの ^{15}N 同位体シフトは $^{15}\text{N}_\beta$ 置換体の場合のみ 3 cm^{-1} であり、 $^{15}\text{N}_\alpha$ 置換体と $^{15}\text{N}_{\text{amino}}$ 置換体のどちらでもこのバンドの位置は MDP の場合と比べてほとんど変化しなかった。それゆえこのバンドは $\delta\text{N}_\beta\text{-H}$ である。これら ^{13}C NMR、 ^{15}N NMR とラマンスペクトルの結果は、プロトネーションの位置は N_β であることを示す。酸性水溶液中の N_β にプロトネーションしている MDP では、図 5-1 のようにアゾ型 (C)、両リングキノイド型 (D)、ベンゼンリングキノイド型 (E) を極限構造とする共鳴混成体が考えられる。通常トランスアゾベンゼン系分子の $\nu\text{N=N}$ が現れる領域に、MDP の酸性水溶液では 1460 cm^{-1} (vs) にバンドが現れるが、このバンドは $\nu\text{N=N}$ ではなく、 $\nu\text{N}_{\text{amino}}\text{-C(Ph)}$ と $\nu\text{C-N}_\alpha$ および B19b がカップルしたバンドである。また 1216 cm^{-1}

(vs) に現れるバンドは B7a である。酸性水溶液中の MDP ラマンスペクトルにおいて $\nu_{N=N}$ バンドがないことは (C) の寄与は小さいことを示している。また (D) は、 N_β にプロトネーションしていることを除けば、中性水溶液中の (B) と、分子の骨格が同じである。しかし酸性水溶液は中性水溶液の紫色とは全く違って、黄色（吸収極大 457nm）を示す。それ故ベンゼン環の方がピリジニウム環よりキノイド性が大きくなっている (E) の寄与が大きな共鳴混成体であると考えられる。MDP の酸性水溶液中で黄色を与える π 電子は (E) 構造のアミノ窒素からベンゼン環、 N_α までの共役二重結合系を中心として存在し、 π 電子の存在領域は中性水溶液中よりかなり狭いと考えられる。このことは前述の水溶液を中性から酸性に変化させると MDP の可視スペクトルは短波長側へシフトすることの理由となる[35]。

MDP の酸性水溶液の FT-Raman スペクトルでは、B8a と P8a はほぼ同じ強度を持つ。しかし共鳴ラマンスペクトルではその相対強度が大きく変化し、B8a は vs であるが、P8a は m となる。MDP の酸性溶液の FT-ラマンスペクトルで 1460cm^{-1} (vs) に現れる $\nu_{N_{\text{amino}}-C(\text{Ph})}$ と $\nu_{C(\text{Ph})-N_\alpha}$ と B19b がカップルしたバンドは、共鳴ラマンスペクトルにおいても 1457cm^{-1} (vs) に現れる。その他 FT ラマンスペクトルに現れる 1216 、 1168cm^{-1} などのベンゼン環由来のバンドは共鳴ラマンスペクトルでも大きな強度で現れるが、 1528 、 836cm^{-1} のピリジニウム環由来のバンドは、相対強度を大きく減じている。このことはベンゼン環を中心とする π 電子が、ピリジニウム環のものより発色に大きくかかわっていることを示している。

溶液を中性から酸性に変化させると、FT ラマンスペクトルの B8a と P8a バンドは 23cm^{-1} と 9cm^{-1} それぞれ高波数側へシフトした。これは酸性状態ではベンゼン環の方が、ピリジニウム環より中性状態に比べて、さらにキノイド構造に近いことを示している。これらの結果より、酸性水溶液で黄色を与える MDP の分子構造は、 N_β へプロトネーションしたベンゼンリングキノイド型 (E) の寄与が最も大きい共鳴混成体であると考えられる。

中性状態の MDP の場合と同様に、塩酸酸性濃厚水溶液と固体塩酸塩の FT ラマンスペクトル、および塩酸酸性希薄水溶液の共鳴ラマンスペクトルの主なバンドの位置は三種の状態間でそれぞれ対応している。ゆえに三種の状態中の

MDP の分子構造は中性状態の場合と同様、ほとんど差はないものと考えられる。

すなわち、上記三つのどの状態においても MDP の真の分子構造は、アゾ型(C)と両リングキノイド型(D)、ベンゼンリングキノイド型(E)を極限構造とし、その中でもベンゼンリングキノイド型(E)の寄与が最も大きい共鳴混成体であるという結論を得た。

5.3. 結論

MDP に代表されるピリジニウム環を持ったアゾ化合物の pH 変化による変色のメカニズムを本研究で初めて明らかにした。中性および酸性水溶液中における MDP の真の分子構造について、主としてラマンスペクトルおよび NMR スペクトルの解析を基本とし、結晶の X 線構造解析を参照し、以下の結論を得た。

中性水溶液中では MDP のアゾ基の窒素間結合は二重結合と単結合の中間の性質を持ち、ベンゼン環とピリジニウム環は共にキノイド環に近い構造である。そのため、 π 電子は両環にわたり、このような広域にわたる電子分布が中性水溶液の濃い紫色を与えている。

酸性水溶液中ではアゾ基の β 位窒素にプロトネーションが起きていて、ベンゼン環だけがキノイド環に近い構造である。そのため、共役系はベンゼン環からアゾ基の α 位窒素までで途切れ、中性水溶液に比べて狭い電子分布が酸性水溶液の黄色を与えている。

上記の分子構造に関する結論を得るため、主として同位体シフトを基にして中性水溶液、酸性水溶液のそれぞれ15本のラマンバンドを帰属した。また ^{15}N 、 ^{13}C NMR シグナルもすべて帰属した。これら新規に得られたデータは、今後のピリジニウムアゾ化合物の分子構造を調べる際の基礎的、かつ必須のデータとなる。

第 6 章 合成実験および測定

6.1. 合成に使用した試薬

下記の試薬を使用して合成を行った。

MDP 重水素誘導体の重水素化率は ^1H NMR スペクトルより算出した。

6.1.1. 安定同位体試薬

アニリン- D_7 : Cambridge Isotope Laboratories, Inc. , 98 % D

ヨードメタン- D_3 : ISOTEC, 99.5 % D

ヨードエタン- D_5 : Cambridge Isotope Laboratories, Inc. , 99 % D

アニリン- ^{15}N : ISOTEC, 99 % ^{15}N

亜硝酸ナトリウム- ^{15}N : ISOTEC, 98 % ^{15}N

水酸化アンモニウム- ^{15}N 溶液 : ISOTEC, 98 % ^{15}N , 14 mol/l

重水 : Cambridge Isotope Laboratories, Inc. , 99.9 % D

重エタノール : MERCK, 99.5 % D

重塩酸 : 20 % 重水溶液, 和光純薬工業, 99.5 % D

6.1.2. 安定同位体以外の試薬

ヨードメタン : 東京化成工業

ヨードエタン : 和光純薬工業

N,N-ジエチルアニリン : 東京化成工業

4-アミノピリジン : 東京化成工業

4-ブロモピリジン : 東京化成工業

アニリン : 関東化学

亜硝酸ナトリウム : 和光純薬工業

パラジウムカーボン(Pd/C) : SIGMA-ALDRICH, Palladium, 10wt. % on carbon powder, dry

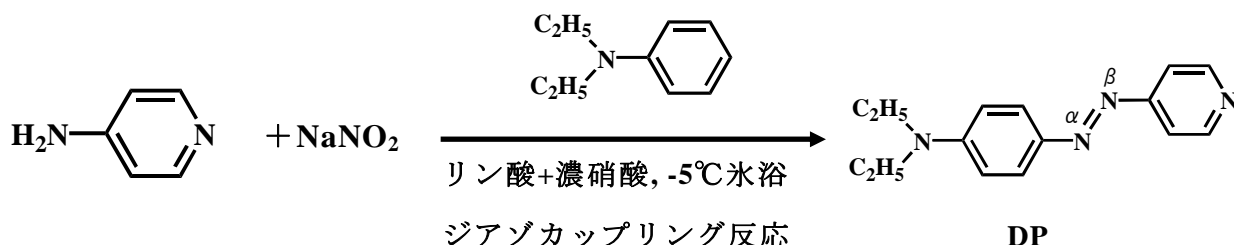
ジイソプロピルアミン : 東京化成工業

これら以外の試薬は市販の特級試薬を使用した。

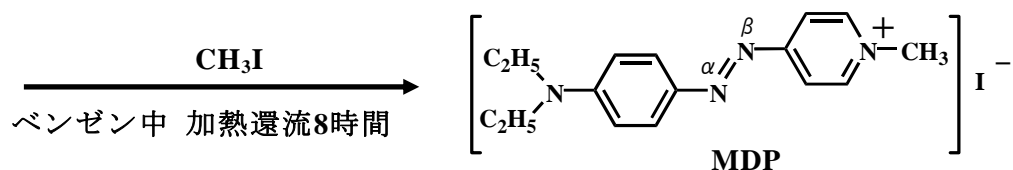
6.2. MDP の合成

MDP は樋口[9]らの方法に改良を加え、4-アミノピリジンを経アゾ化し、*N,N*-ジエチルアニリンとカップリングさせ、ヨードメタンでアザ窒素をメチル化することにより合成した。イソプロピルアルコールから再結晶させる方法を新たに開発し、MDP を高純度に精製した。樋口らの方法は MDP を生成してから、ベンゼン洗浄のみで精製工程の記述はなく、融点は 187~190℃であったとしている。筆者の得た再結晶後の MDP は、暗紫色金属光沢の針状晶 (図 6-1)で融点 195.0℃であった。この結果は樋口らの場合より高純度であることを示している。

合成は次のように行った。100ml 丸底フラスコに 85%リン酸 10ml と、濃硝酸 5ml を入れ、その中に 4-アミノピリジン 1.8g (19.1mmol) を溶解した。それを -5℃以下に保ち、攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム NaNO₂ 1.4g を少量ずつ五回に分けて加え、最後に氷片 25g を加えてジアゾニウム塩を生成した。200ml 丸底フラスコにリン酸 4.3ml、水 7.5ml、*N,N*-ジエチルアニリン 3.2ml を入れ -5℃以下に冷却し、ジアゾニウム塩を徐々に加えた。そのまま 2 時間攪拌してジアゾカップリング反応を終結させた。冷却攪拌しながら炭酸ナトリウム 38g を少量ずつ加え、硝酸とリン酸を中和した。水 70ml を加えて 55℃まで加温し、不溶物として残った過剰の炭酸ナトリウムを溶解して吸引ろ過し、ろ液より赤褐色の 4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ピリジン(DP)の沈殿を得た。真空乾燥後の質量は 3.6g であった。それを 70℃水浴中で、エタノール 110ml を加えて溶解し、吸引ろ過して不溶物を取り除いた。ろ液を再加熱して、熱水 70ml を加えて一晩静置後吸引ろ過し、橙色板状結晶 1.3g を得た。



DP 1g にベンゼン 30ml を加え加熱溶解し、冷却後ヨードメタン 0.45ml を加え 8 時間加熱還流して、ピリジン環アザ窒素にメチル基を導入して MDP を得た。



乾燥後の質量は 1.2g であった。MDP 粗結晶 0.8g にイソプロピルアルコール 20ml を加え、再結晶させて精製し、暗紫色金属光沢の針状結晶を得た。収量 0.43g (1.1mmol)、4-アミノピリジンからの収率 5.8%、融点 195.0℃。

元素組成分析値は炭素 48.29%、水素 5.50%、窒素 13.97% であった。計算値は炭素 48.50%、水素 5.34%、窒素 14.14% である。

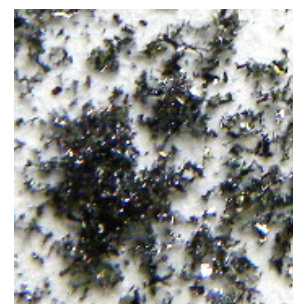
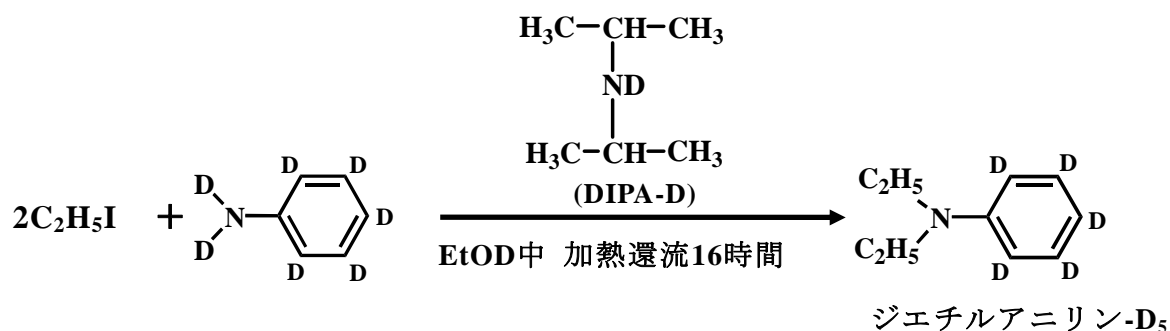


図 6-1 MDP の結晶

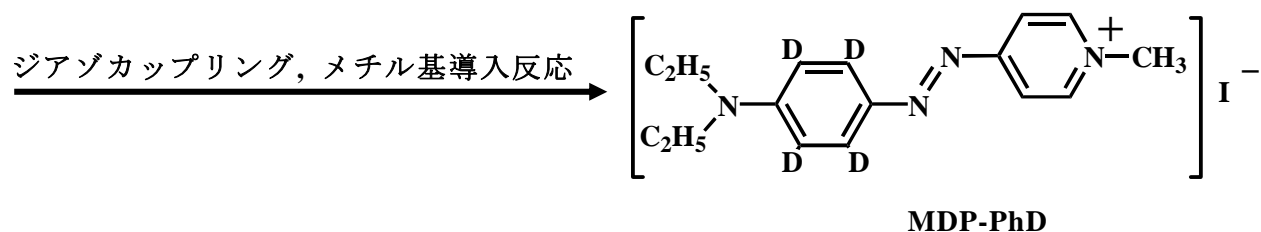
6.3. MDP-PhD の合成

第 1 段階としてアニリン-D₇ よりジエチルアニリン-D₅ を合成した。アニリンのアミノ基に二つのエチル基を導入する段階で微量のモノエチルアニリンが副生し、分離精製することは全く不可能であった。しかしジイソプロピルアミン (DIPA) を加えて反応[36]させることにより、モノエチルアニリンの副生を完全に抑えることができた。しかしジエチルアニリン-D₅ を合成するときに、DIPA をそのまま使用すると、目的生成物の重水素化率を少なからず下げてしまうので、予め DIPA を次のように重水素化して使用した。分液ロートに DIPA 15.6ml と重水 10.0ml をとり、200 回振盪後 3 分静置して重水層を除去した後、新たに重水 10.0ml を加えた。この操作を 5 回繰り返して 10.9ml の DIPA-D を得た。同様の理由から反応溶媒はエタノールの代わりに重エタノールを使用した。

ジエチルアニリン-D₅ の合成は、100ml ナスフラスコ中でアニリン-D₇ 5.0g (50.0mmol) とヨードエタン 23.5g、DIPA-D 10.2g を重エタノール 20ml 中に溶解し、16 時間加熱還流した。放冷後 20~30mmHg、30℃、40 分エバポレーターで溶媒を除去した後、重水 10ml を加え、分液漏斗でエーテル抽出を行い、ジエチルアニリン-D₅ を得た。



以下、MDP の合成と同じ方法でジアゾカップリング反応、メチル基導入反応、イソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て MDP-PhD を高純度で得た。収量 0.48g (1.2 mmol)、アニリン-D₇からの収率 2.4 %、重水素化率 98 %。



6.4. MDP-PyD の合成

佐治木ら [37]の方法を参考にして、次のように出発物質となる 4-アミノピリジン-D₄を合成した。十分に乾燥した高压反応器 TEM-V (図 6-2)の反応槽 (図 6-3)に重水 150ml と 4-アミノピリジン 1.8g (19.1mmol)を入れ、室温で攪拌して溶解した。次に 10%パラジウムカーボン 0.18g を加え、ゴム風船に詰めた約 1500cm³の水素ガスを流入して反応槽中の空気と置き換えた。この操作を 6 回繰り返した後、反応槽を密閉した。反応温度を 160℃、攪拌器回転数を 180rpm に設定して 5kg/cm² 加圧で 24 時間反応させた。室温まで放冷後、容器洗浄用も含め、メタノール 750ml を加えて希釈し、コルベンに入れ約半分の体積になるまでエバポレートした。パラジウムカーボンをメンブレンフィルターにて除去して、再度エバポレートして白色固体を得た。さらにベンゼン 80ml を加えて再結晶し、4-アミノピリジン-D₄を 1.22g (12.4mmol) 得た。

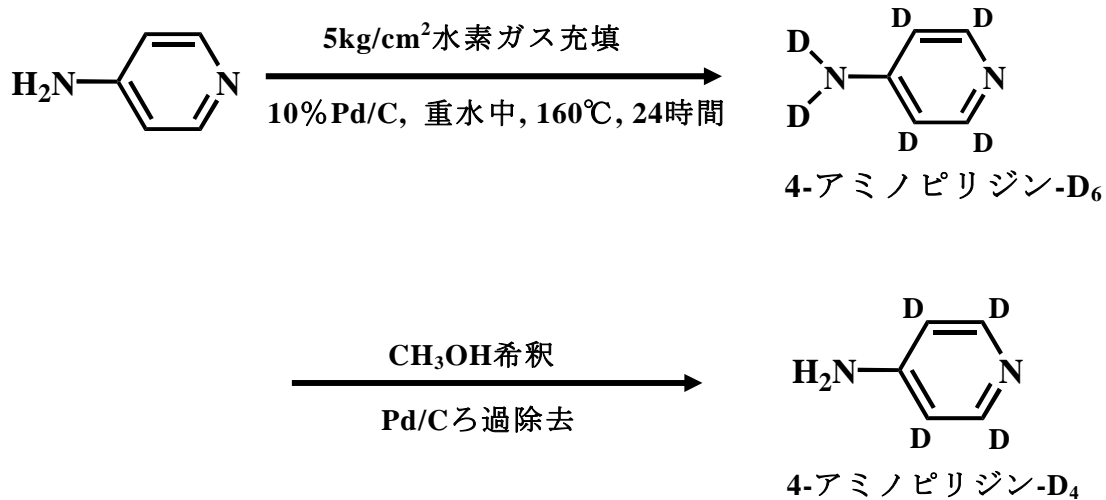
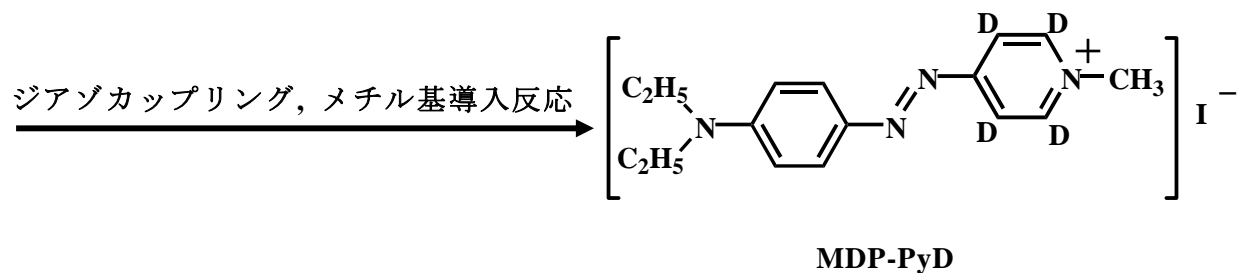


図6-2 高圧反応器TEM-V 全体像



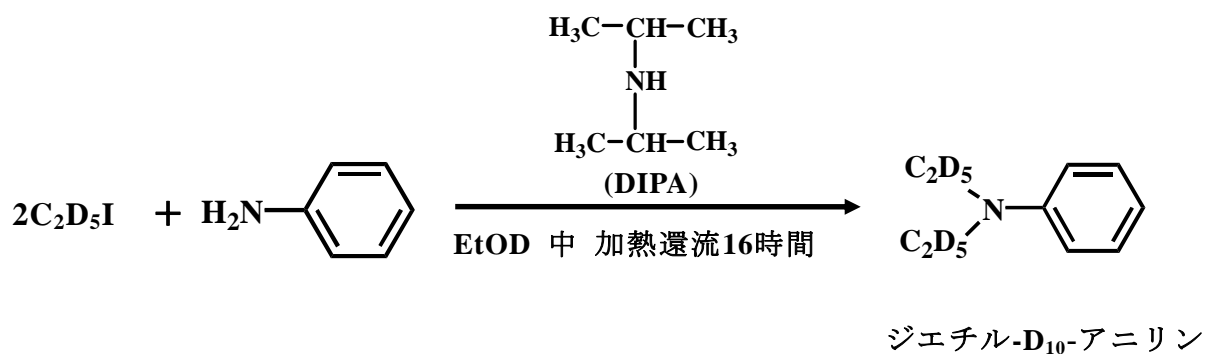
図6-3 高圧反応器TEM-V 反応槽

4-アミノピリジン-D₄ 0.92g (9.8mmol) を MDP の合成と同じ方法でジアゾカップリング反応、メチル基導入反応、イソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て MDP-PyD を高純度で得た。収量 0.58g (1.5 mmol)、4-アミノピリジン-D₄ からの収率 15 %、重水素化率 98 %。

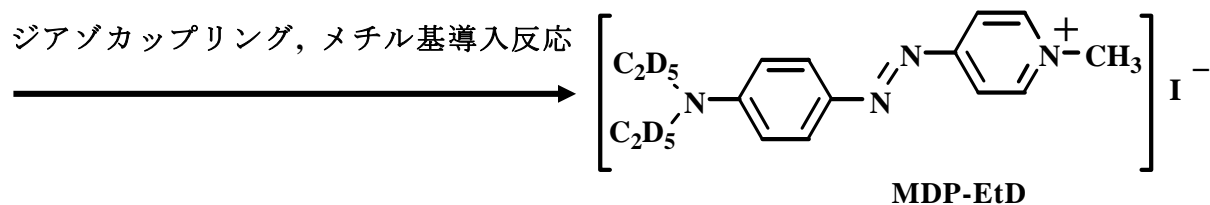


6.5. MDP-EtD の合成

第一段階としてジエチル-D₁₀-アニリンを合成した。アニリン 2.2 g (23.9mmol) とヨードエタン-D₅ 10.0g (62.2mmol)、DIPA 4.9g を使用した。合成方法は MDP-PhD の合成に際してジエチルアニリンを得た場合と同じである。

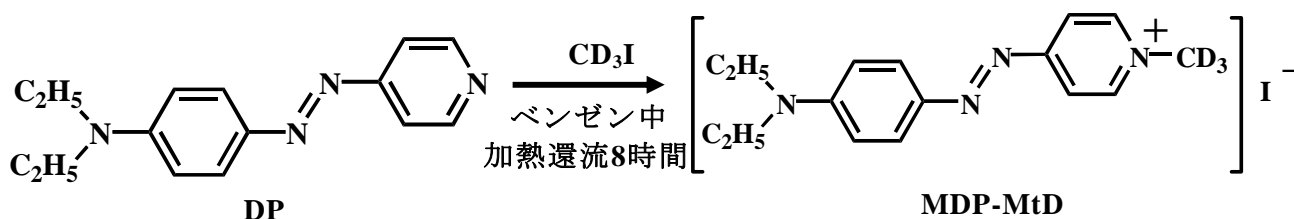


以下、MDP の合成と同じ方法でジアゾカップリング反応、メチル基導入反応、イソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て MDP-EtD を高純度で得た。収量 0.39g (0.96 mmol)、ヨードエタン-D₅ からの収率 3.0 %、重水素化率 98 %。



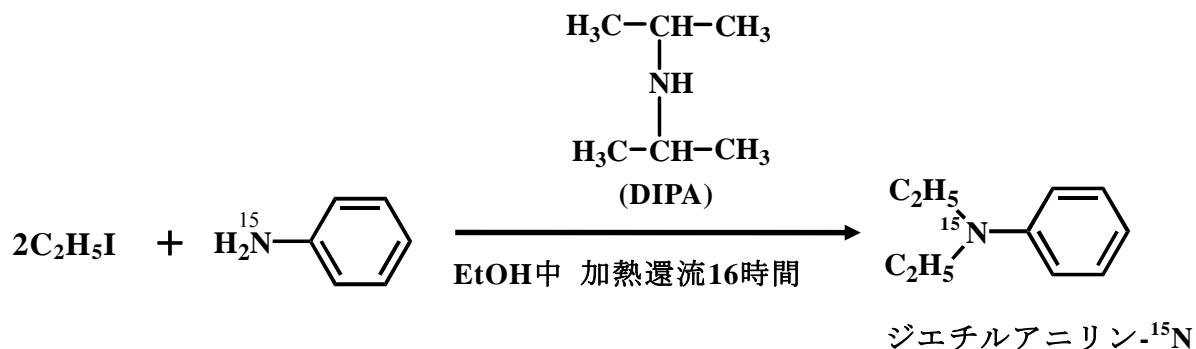
6.6. MDP-MtD の合成

MDP-MtD の合成は、MDP 合成工程で DP のピリジン環アザ窒素にメチル基を導入する段階で、ヨードメタンに代えてヨードメタン-D₃ 0.45ml を使用した。イソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て、MDP-MtD を高純度で得た。収量 0.73g (1.8 mmol)、DP からの収率 46%、重水素化率 99 %。

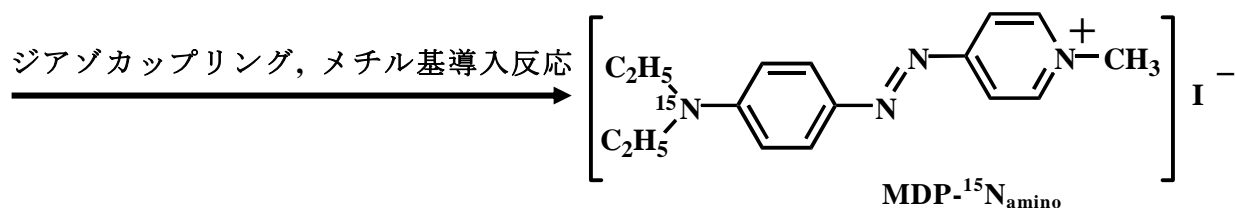


6.7. MDP-¹⁵N_{amino} の合成

MDP-¹⁵N_{amino} の合成に際しては、まずアニリン-¹⁵N とヨードエタンよりジエチルアニリン-¹⁵N を合成した。合成の手法はジエチルアニリン-D₅ 合成と同様である。

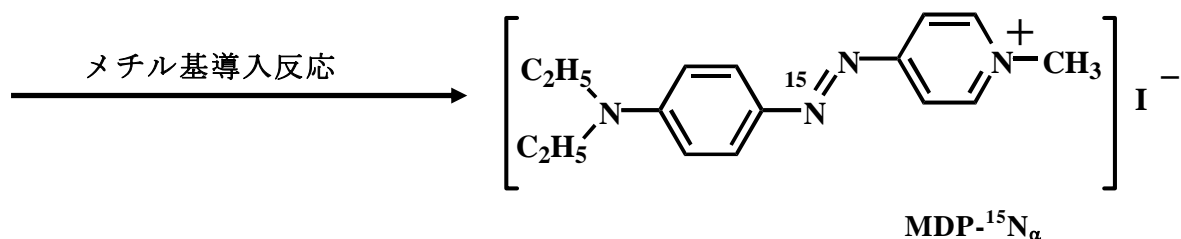
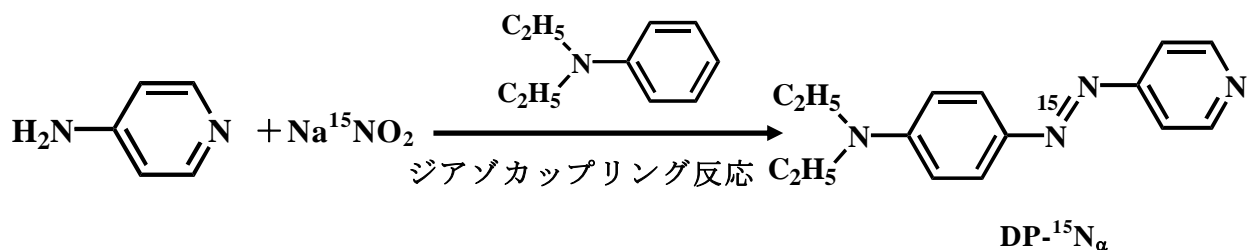


以下、MDP と同じ方法でジアゾカップリング反応、メチル基導入反応、イソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て MDP-¹⁵N_{amino} を高純度で得た。収量 0.41g (1.0 mmol)、アニリン-¹⁵N からの収率 3.0 %。



6.8. MDP-¹⁵N_α の合成

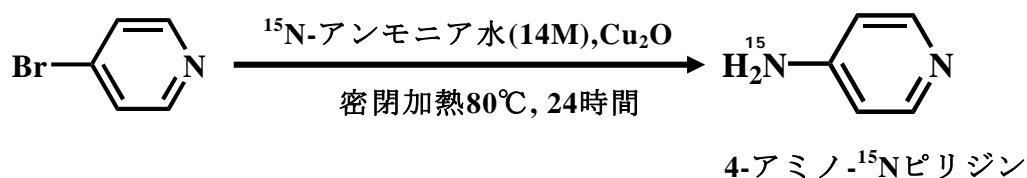
MDP-¹⁵N_α の合成では、亜硝酸ナトリウム NaNO₂ に代えて亜硝酸ナトリウム -¹⁵N を使用した。以下 MDP と同じ工程を経て MDP-¹⁵N_α を得た。収量 0.35 g (0.88 mmol)、4-アミノピリジンからの収率 24.6%。



6.9. MDP-¹⁵N_β の合成

MDP-¹⁵N_β の合成には出発物質として 4-アミノ-¹⁵N-ピリジンを用いた。この物質は Lang[38]の方法に従い、以下のように合成した。4-ブロモピリジン塩酸塩

2.9g に水 30ml と 4N 水酸化ナトリウム 3.0ml を加えて塩酸塩を中和した。分液漏斗に移しエーテル 5ml を加え、振盪後静置して水層を除去した。この操作を 2 回繰り返して 4-ブロモピリジン₂をエーテル抽出した。エバポレーターでエーテル除去後、得られた 4-ブロモピリジン₂の 1.6g (10mmol) を耐熱-耐圧ガラス容器 (図 6-4)にとり、Cu₂O 0.06g と ¹⁵NH₄OH (14M) 4.9g を加えて 80℃、24 時間密閉加熱した。室温まで放冷後 10ml のエーテルで抽出操作を 22 回繰り返した。エバポレーターでエーテル除去後、真空乾燥して 0.71g (7.4mmol)の 4-アミノ-¹⁵N-ピリジン₂を得た。



以下、MDP の合成と同じ方法で、ジアゾカップリング反応、メチル基導入反応およびイソプロピルアルコールからの再結晶による精製工程を経て MDP-¹⁵N_βを得た。収量 0.31g (0.8 mmol)、4-ブロモピリジン₂からの収率 0.5 %。

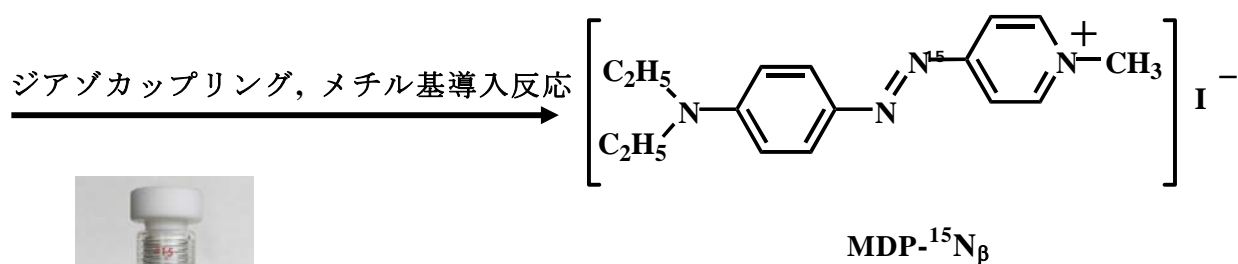


図6-4 耐熱-耐圧ガラス容器

6.10. 固体酸性塩の調製

固体酸性塩は上述の MDP およびその安定同位体化合物 0.04g に 1N 塩酸 1ml を加え、水浴中で 45℃に加熱溶解後、ろ過して不溶物を除き、ろ液より析出した結晶 (赤褐色)を乾燥して調製した。

6.11. X 線結晶構造解析用試料の調製

MDP をイソプロピルアルコールから再結晶し、暗紫色金属光沢の針状結晶を得て、これを試料とした。

6.12. 各種スペクトルの測定

紫外・可視スペクトルは層長 1.0 cm 角型石英セルを用いて SHIMADZU UV-2500PC 分光器 (図6-5)で測定した。試料濃度は 1.0×10^{-5} M である。

共鳴ラマンスペクトルは、分解能 8cm^{-1} で波数域 1700 から 600cm^{-1} まで、測定器は SPEX Ramalog-9 spectrophotometer (図6-6)、検出器は Hamamatsu Photonics PMT R943-2で測定した。励起線は Spectra-Physics Stabilite 2017 Ar⁺ レーザーの 457.9nm と 488.0nm と 514.5nm を使用したが、514.5nm 励起線によるスペクトルが最も大きな信号対ノイズ比(S/N比)を示したので、主としてこれを考察のための資料とした。試料は内径 1mm のキャピラリーチューブに封じた。中性試料は 1.0×10^{-4} M、pH=6.4 の希薄水溶液を、酸性試料は 1.0×10^{-5} M、pH=1.0 の希薄水溶液を使用した。

FT-ラマンスペクトルは、分解能 4cm^{-1} で波数域 3500 から 200cm^{-1} まで Perkin Elmer System 2000R spectrometer (図 6-7) で測定した。励起線は Elforlight の Nd:YAG レーザー 1064nm を使用した。固体試料は内径 1mm の capillary tube に、液体試料は Low-volume liquid sphere に封じた。中性試料は 2.5×10^{-1} M、pH=6.8 の水溶液を、酸性試料は 2.5×10^{-1} M、pH=1.0 の水溶液を使用した。

¹H、¹³C および ¹⁵N 核磁気共鳴スペクトルは BRUKER AVANCE 600 により測定した。中性試料は重水溶液 (5.6×10^{-2} M、pD=7.6~8.6)、酸性試料は重塩酸溶液 (5.6×10^{-2} M、pD=0.9~1.3)を使用した。

X 線結晶構造解析には、Rigaku/MSM Mercury CCD を使用した。



図6-5 紫外可視分光光度計 SHIMADZU UV-2500PC

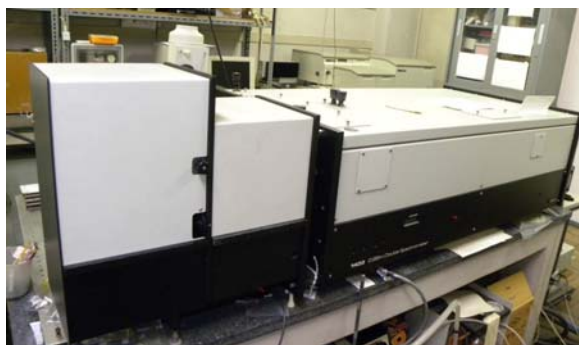


図 6-6 共鳴ラマン分光器 SPEX Ramalog-9



図6-7 FT-ラマン分光器 Perkin Elmer System2000R

参 考 文 献

- [1] 小西謙三, 黒木宣彦, 合成染料の化学, 槇書店 (1982).
- [2] 辻本賀英, 刀祢重信, 山田武, 最新アポトーシス実験法, 羊土社 (1995).
- [3] 日本生化学会編, タンパク質 I, 東京化学同人 (1990).
- [4] 入江正浩, 機能性色素の応用, シーエムシー出版 (2002).
- [5] 松居正樹, 機能性色素の合成と応用技術, シーエムシー出版 (2007).
- [6] 松岡賢, 色素の化学と応用, 日本化学会 (1994).
- [7] H. Puchtler, F. Sweat, M. Levine, J. Histchem. Cytochem. 10 (1962) 355.
- [8] 吉田隆, イオン性液体の機能創成と応用, エヌ・ティー・エス (2004).
- [9] K. Higuchi, S. Monya, Y. Shimoishi, H. Miyata, K. Toei, Bunseki Kagaku 29 (1980)180.
- [10] E. Sawicki, J. Org. Chem. 21 (1956) 605.
- [11] K. Machida, in H. D. Bist, J. R. Durig and J. F. Sullivan (Eds.), Raman Spectroscopy: Sixty Years on Vibrational Spectra and Structure, Vol. 17A, pp. 421-442, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1989.
- [12] R. L. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2240.
- [13] K. Machida, H. Lee, A. Kuwae, J. Raman Spectrosc. 9 (1980) 198.
- [14] E. B. Wilson, Phys. Rev. 45 (1934) 706.
- [15] E. Spinner, J. Chem. Soc. (1963) 3860.
- [16] J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley, Spectrochim. Acta 19 (1963) 549.
- [17] A. Y. Obaid, M. S. Soliman, Spectrochim. Acta 46A (1990) 1779.
- [18] G. Varsanyi, Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, Adam Hilger, London, 1974.
- [19] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd Ed., Academic Press, New York, 1990.
- [20] H. Lee, K. Machida, A. Kuwae, Y. Saito, J. Mol. Struct. 68 (1980) 51.
- [21] G. C. Levy, R. L. Lichter, Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance

- spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- [22] W. ケンプ, 化学・生化学・薬学・医学のためのやさしい最新の NMR 入門, 培風館 (1988).
- [23] 竹内敬人, 有機化合物の構造をきわめる, 化学同人 (1982).
- [24] M. Kobayashi, Y. Maeda, H. Tokunaga, N. Takahashi, T. Hoshi, I. Ono, J. Okubo, *Nippon Kagaku Kaishi* (1991) 1582.
- [25] 通 和夫, 竹内敬人, 吉川研一, 実用 NMR, 講談社 (1984).
- [26] S. Kitoh, S. Fujinami, A. Iwase, A. Kuwae, K. Hanai, M. Suda, M. Honda, K. Kunitomo, *Z. Kristallogr. NCS* 228 (2013) 33.
- [27] A. W. Hanson, *Acta Cryst. B* 29 (1973) 454.
- [28] N. Leesakul, S. Yoopensuk, C. Pakawatchai, S. Saithong, K. Hansongnern, *Acta Cryst. E* 66 (2010) o1923.
- [29] A. G. Amit, H. Hope, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 835.
- [30] A. Mostad, C. Romming, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 3561.
- [31] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 146.
- [32] J.-L. Galigne, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 1977.
- [33] M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 43 (1987) 1640.
- [34] Q.-D. Yu, Y.-Y. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* 65 (2009) o2326.
- [35] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efram, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1675.
- [36] T. Nagasaka, H. Ito, N. Ozawa, Y. Kosugi, F. Hamaguchi, *Yakugaku Zasshi* 100 (1980) 962.
- [37] H. Esaki, N. Ito, S. Sakai, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Tetrahedron* 62 (2006) 10954.
- [38] F. Lang, D. Zewge, I. N. Houpis, R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 3251.

謝 辞

名古屋市立大学大学院 システム自然科学研究科博士前・後期課程においてご指導くださった諸先生、とりわけ指導教官として熱心に、忍耐強く、厳しくご指導くださった桑江彰夫教授ならびに花井一彦客員教授に心から感謝の意を捧げます。また共同研究者としてご指導、ご助言をいただいた金沢大学大学院自然科学研究科の国本浩喜教授に心から感謝の意を捧げます。核磁気共鳴スペクトル測定について名古屋市立大学薬学部に加藤節子氏に、元素分析について同じく名古屋市立大学薬学部の内藤敏子氏ご協力いただき深くお礼申し上げます。

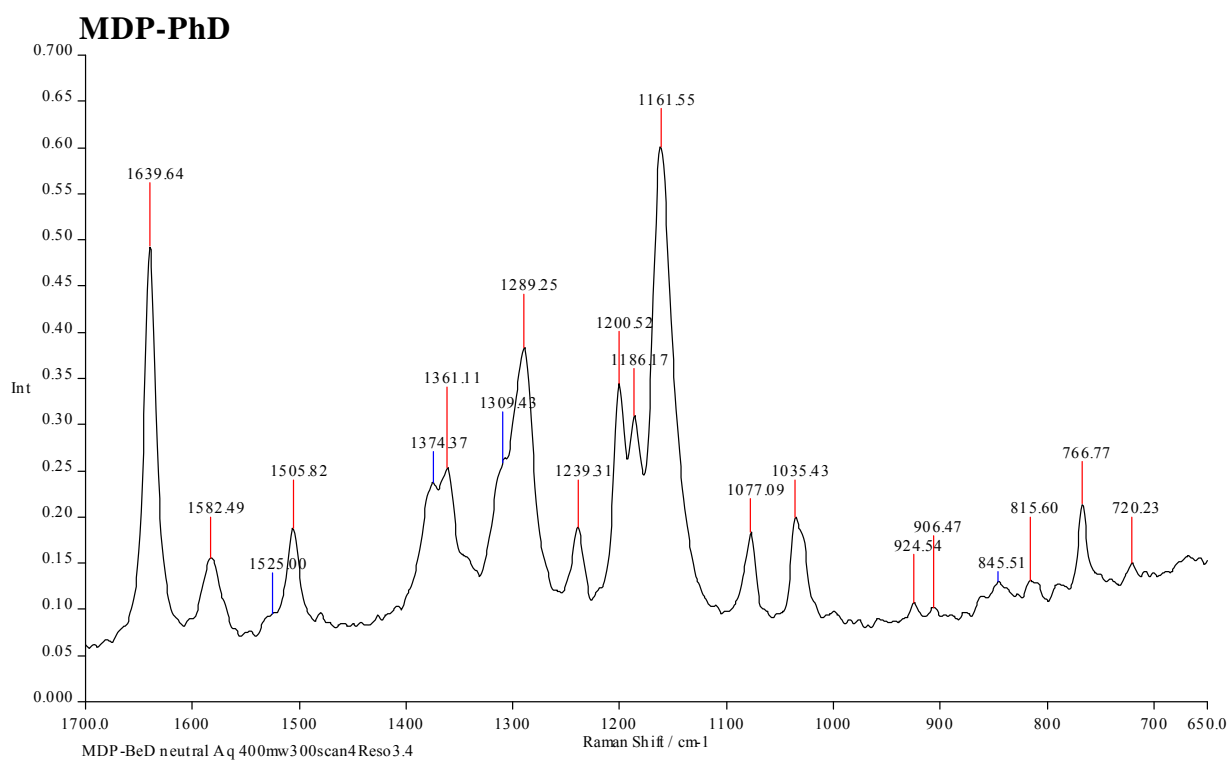
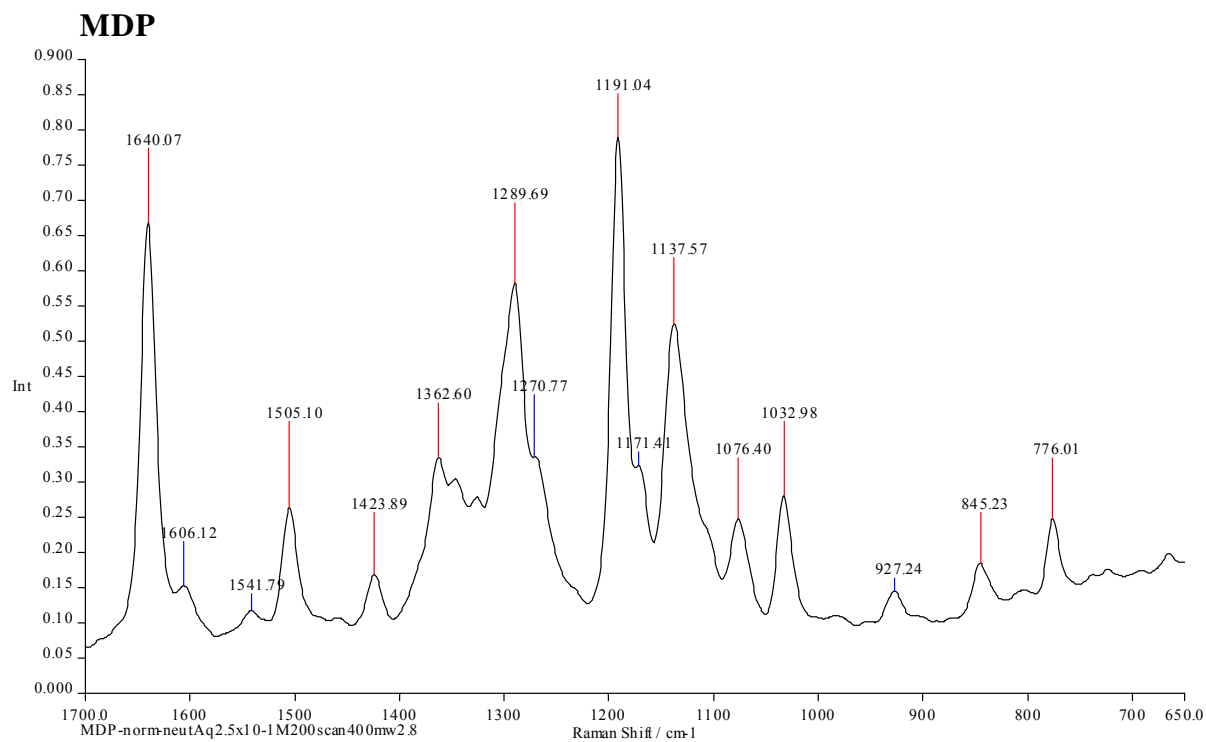
最後に、10年にわたる本学での学生生活および研究活動を支えてくれた配偶者の岩瀬津和美に感謝します。

資 料

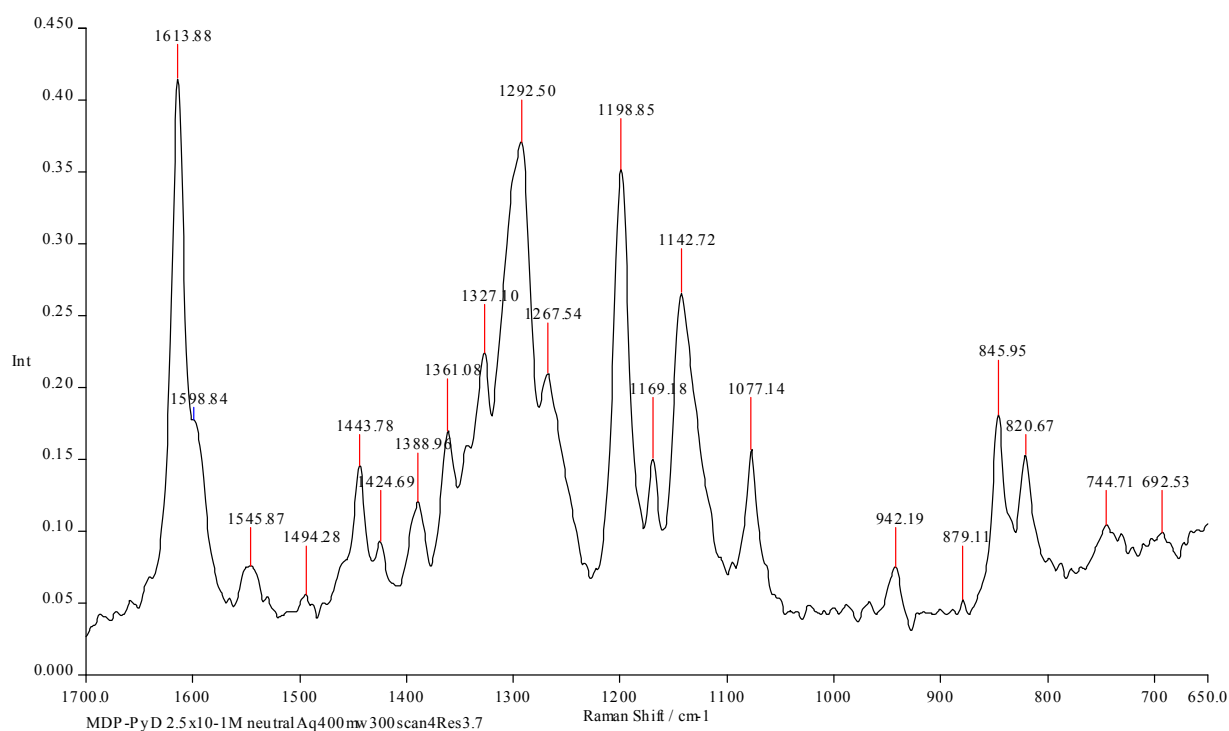
資料 1 ラマンスペクトルの測定結果

1.1. MDP の FT-Raman スペクトル

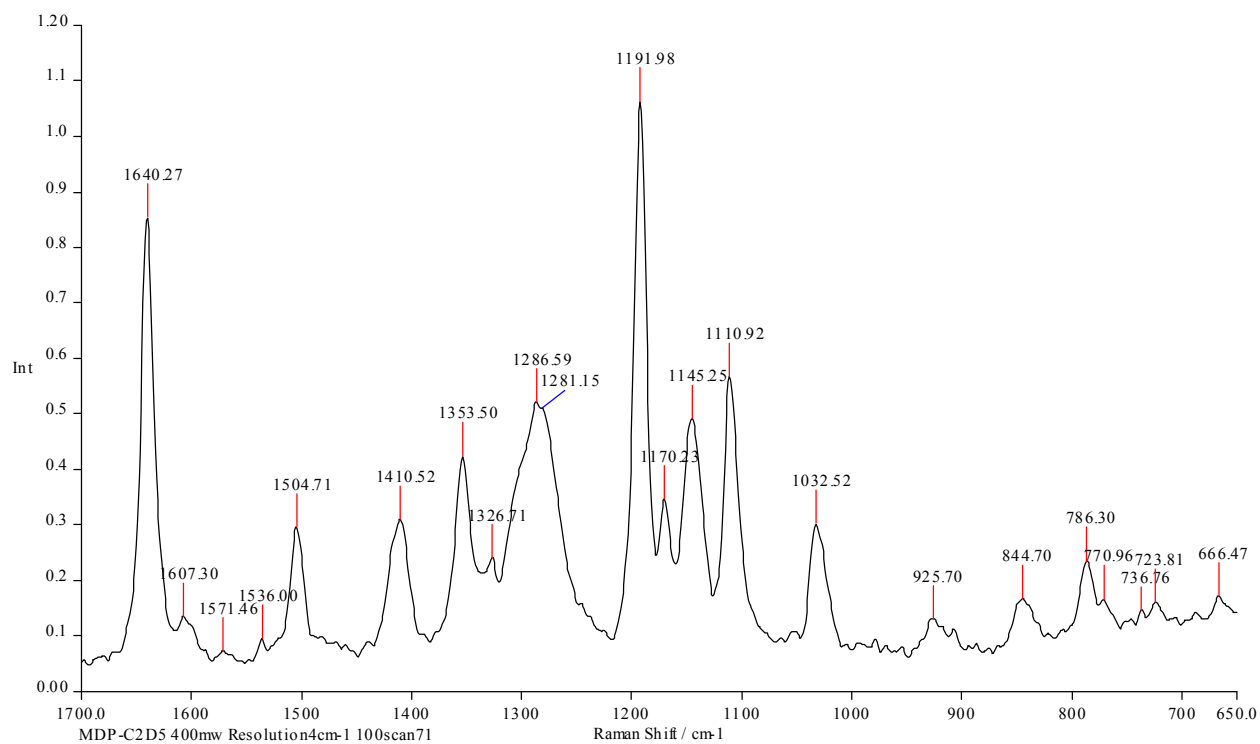
1.1.1. 中性水溶液



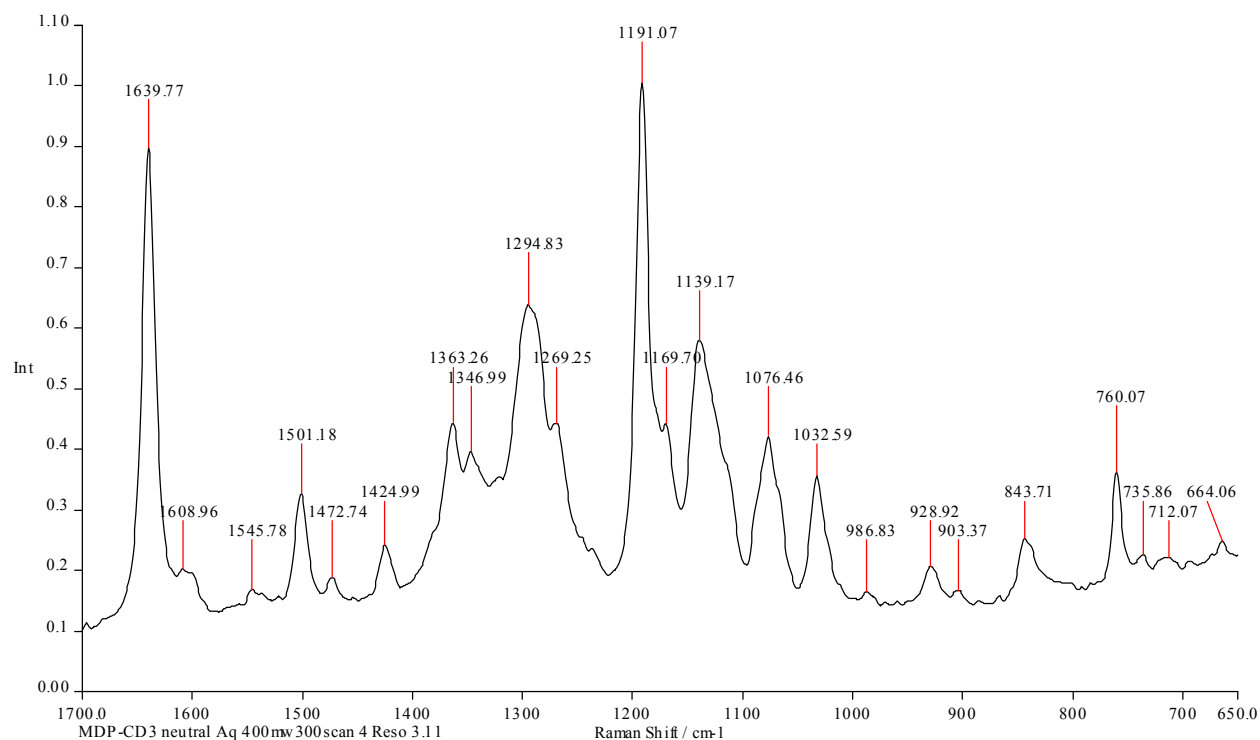
MDP-PyD



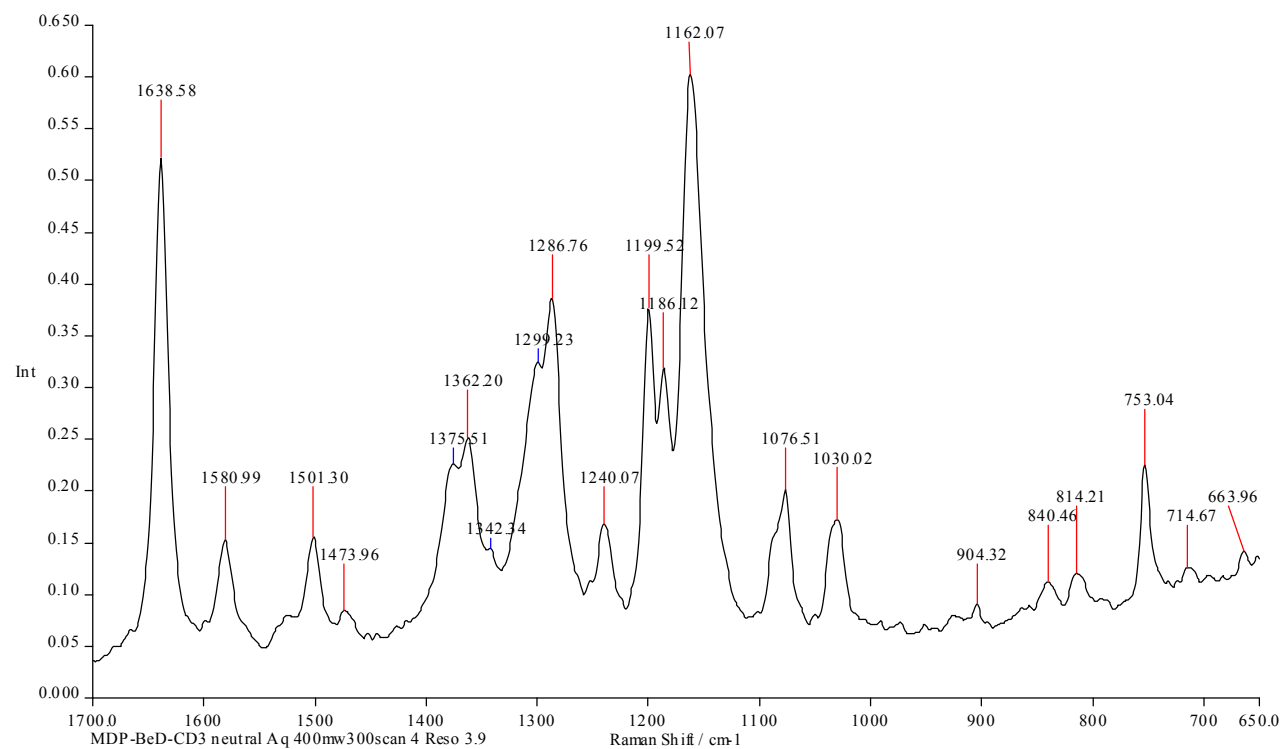
MDP-EtD



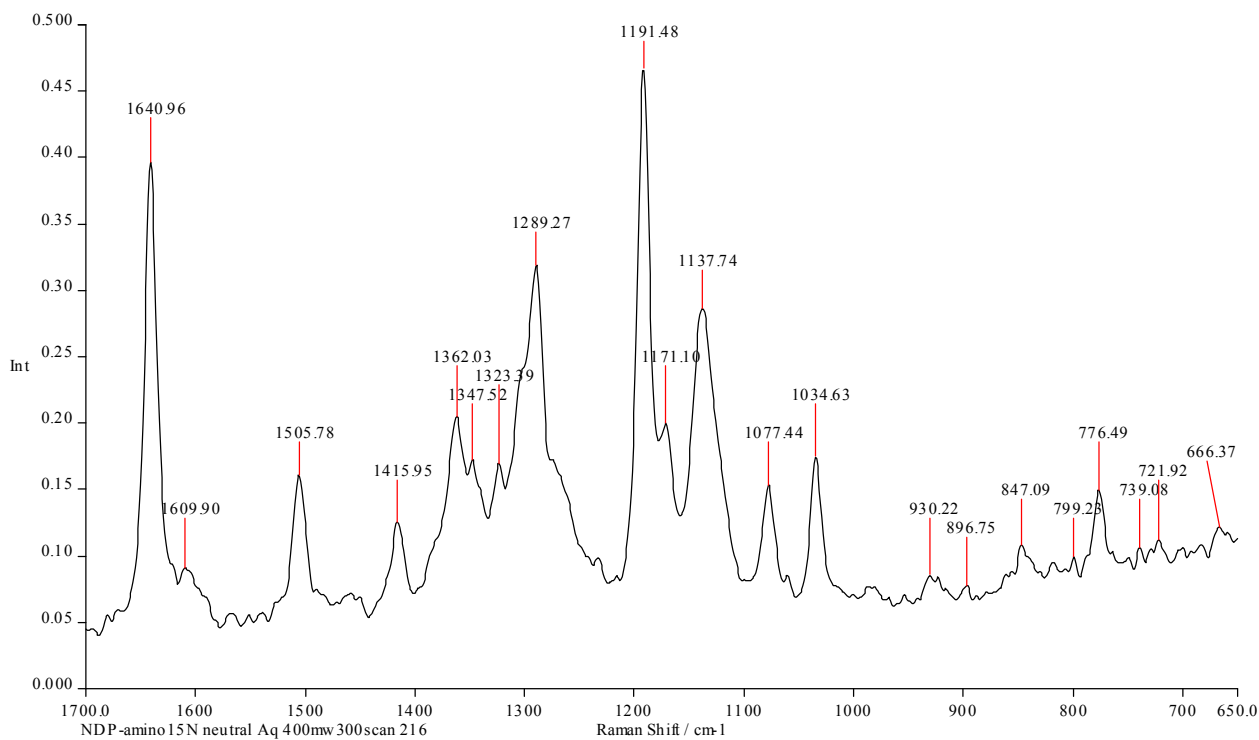
MDP-MeD



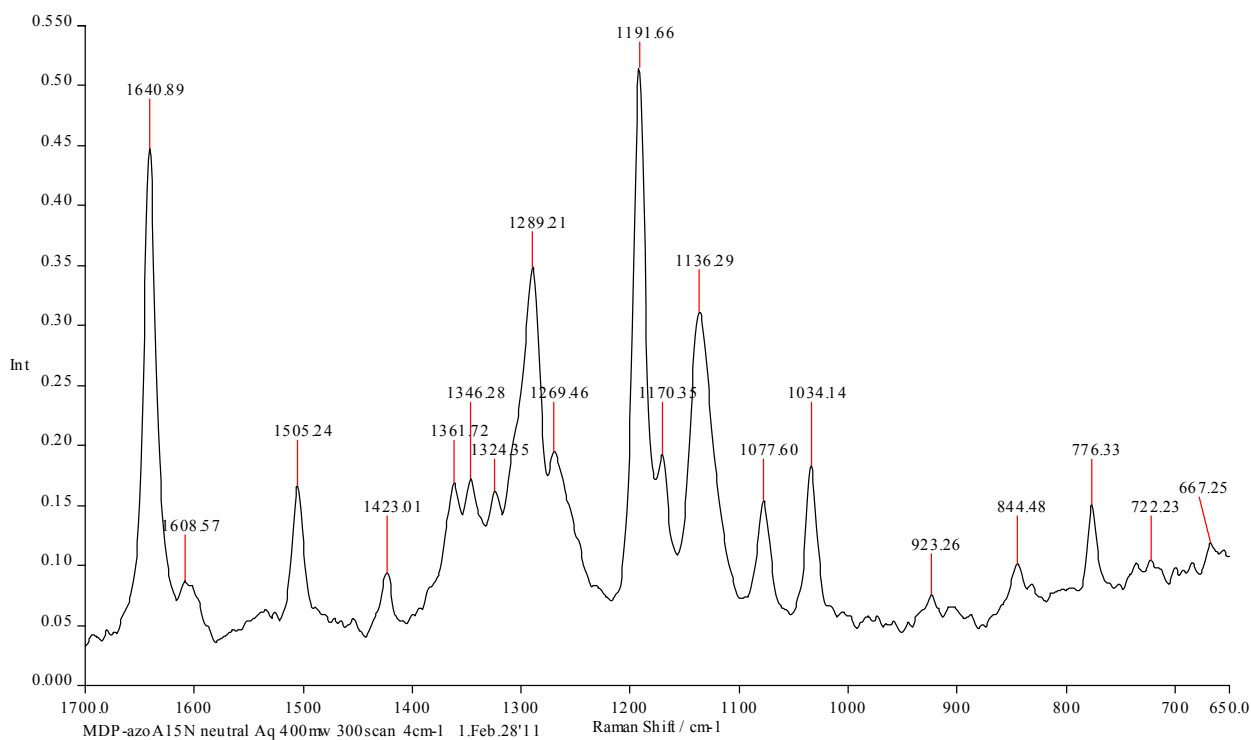
MDP-PhD-MeD



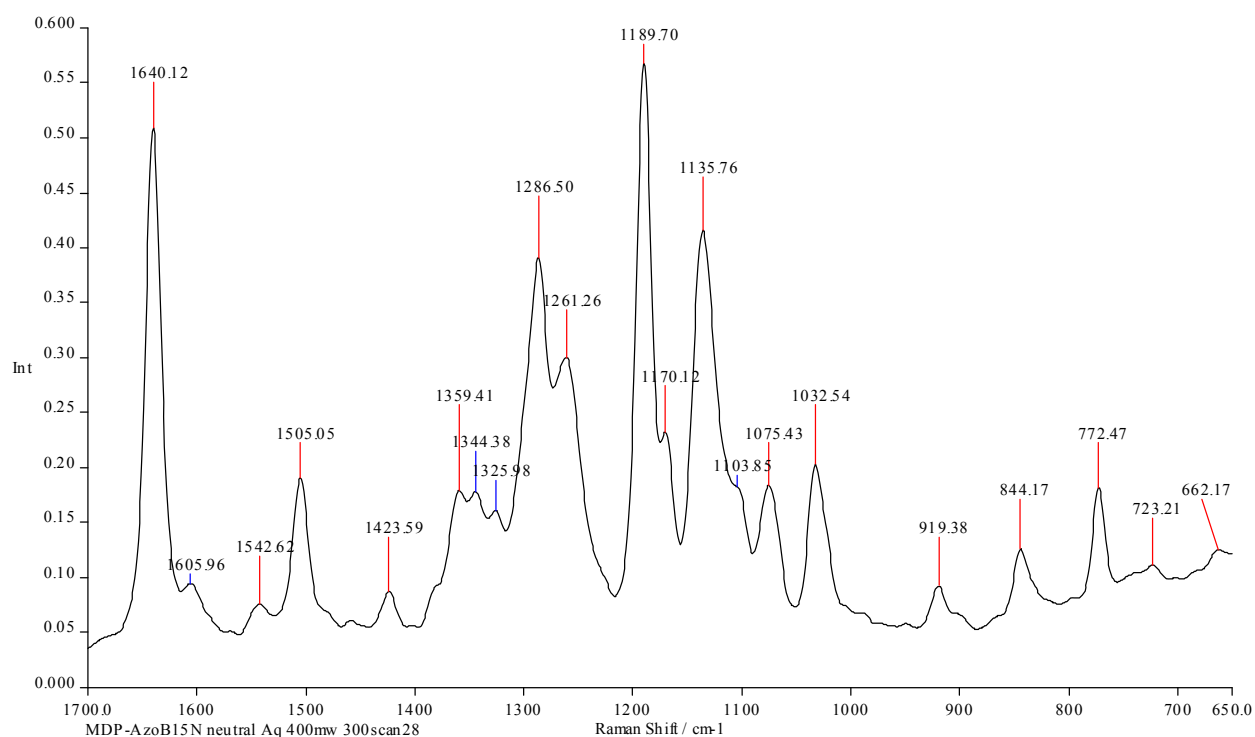
MDP-¹⁵N_{amino}



MDP-¹⁵N_α

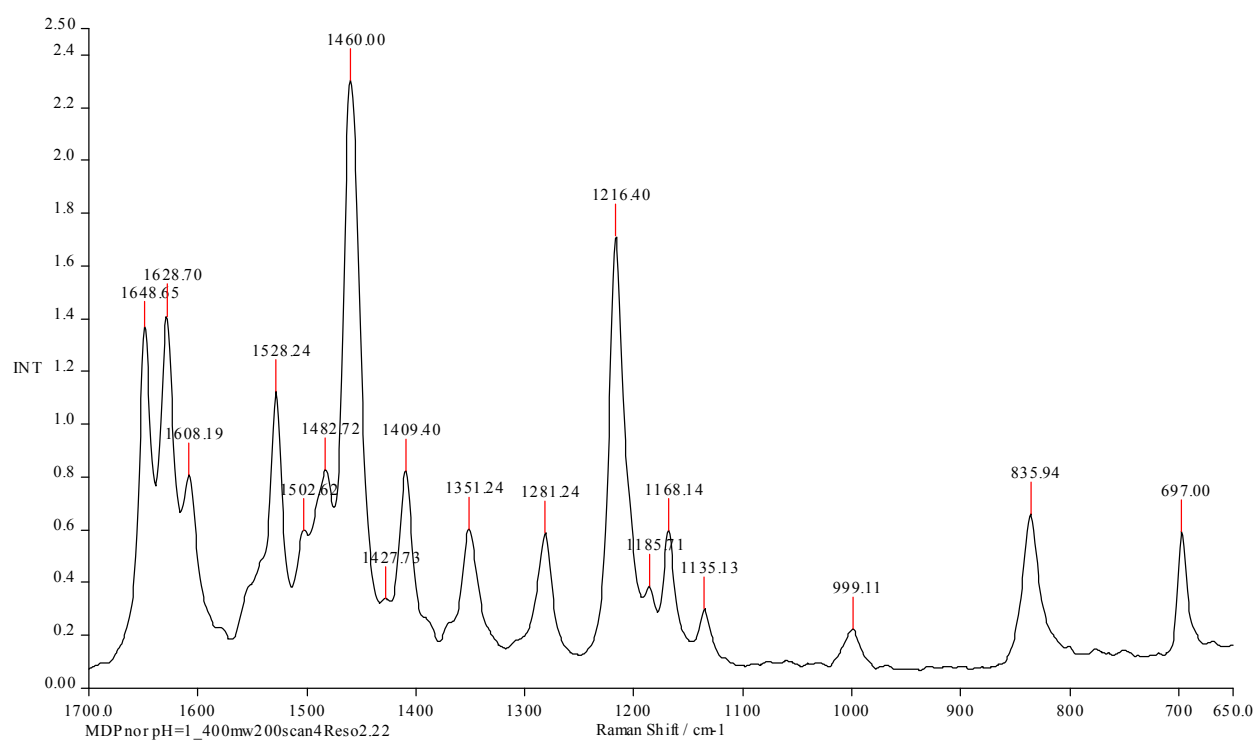


MDP- $^{15}\text{N}_\beta$

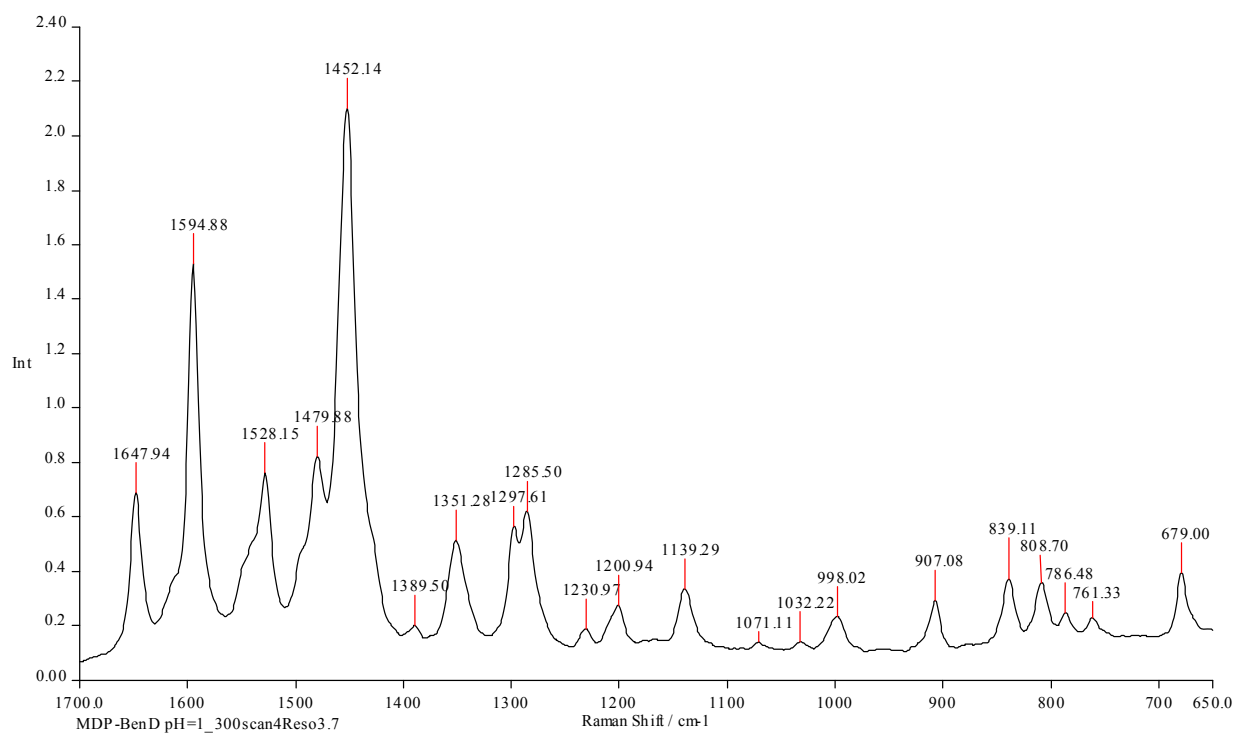


1.1.2. 酸性水溶液

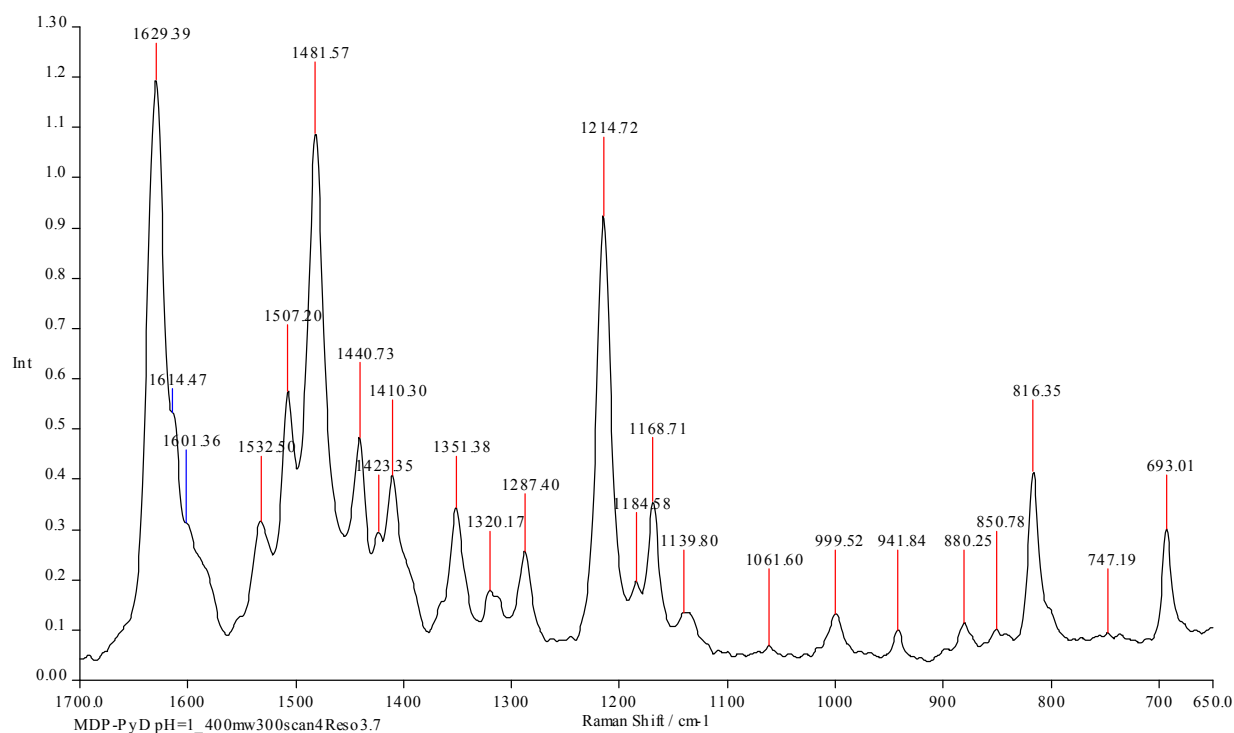
MDP



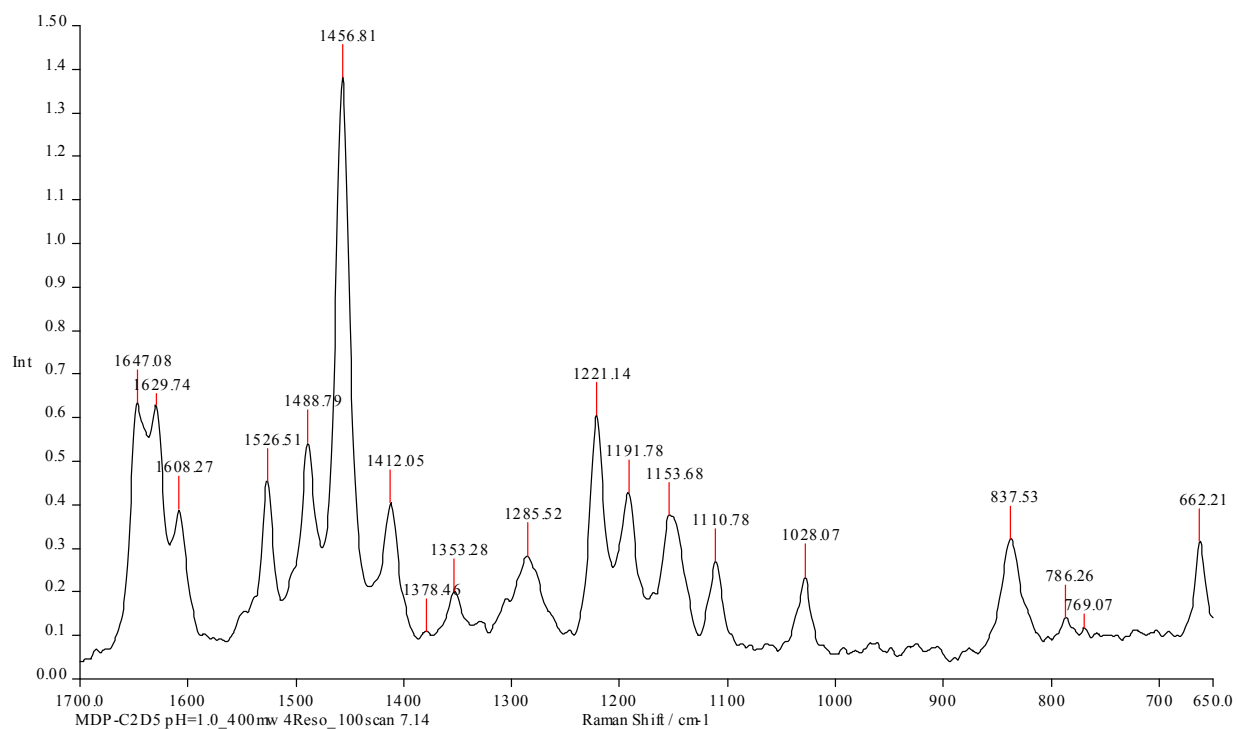
MDP-PhD



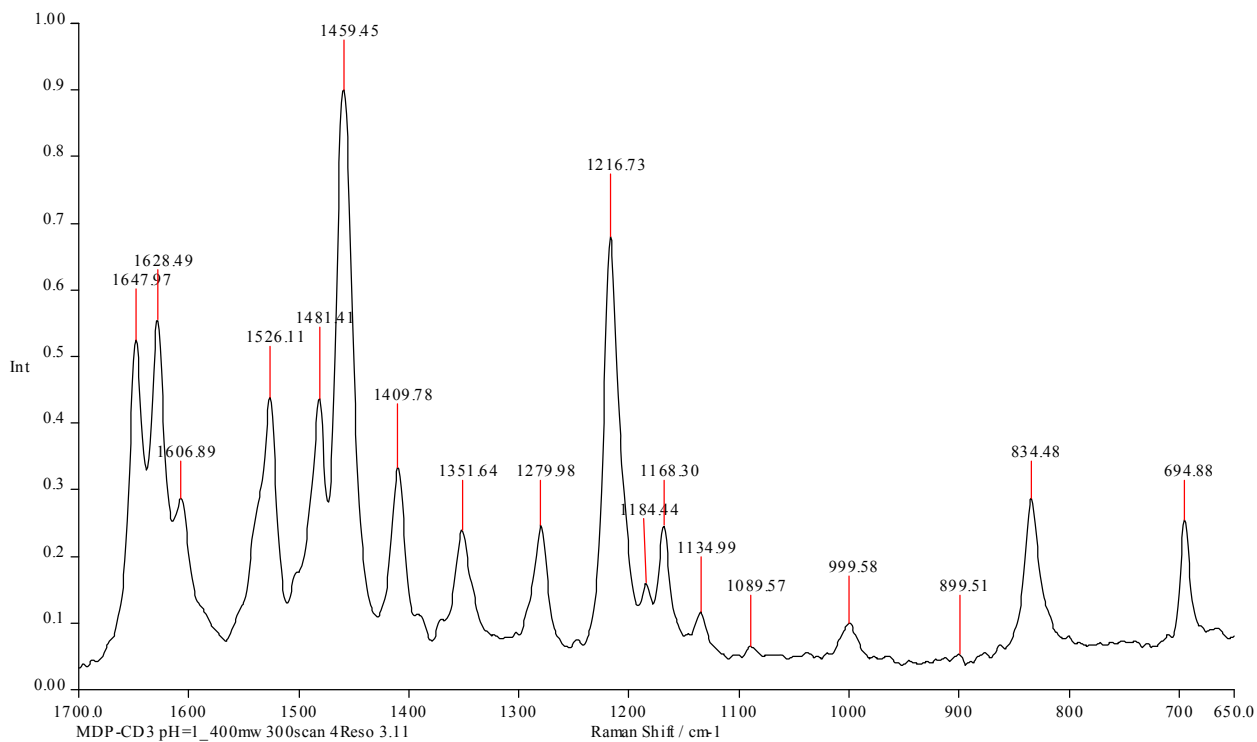
MDP-PyD



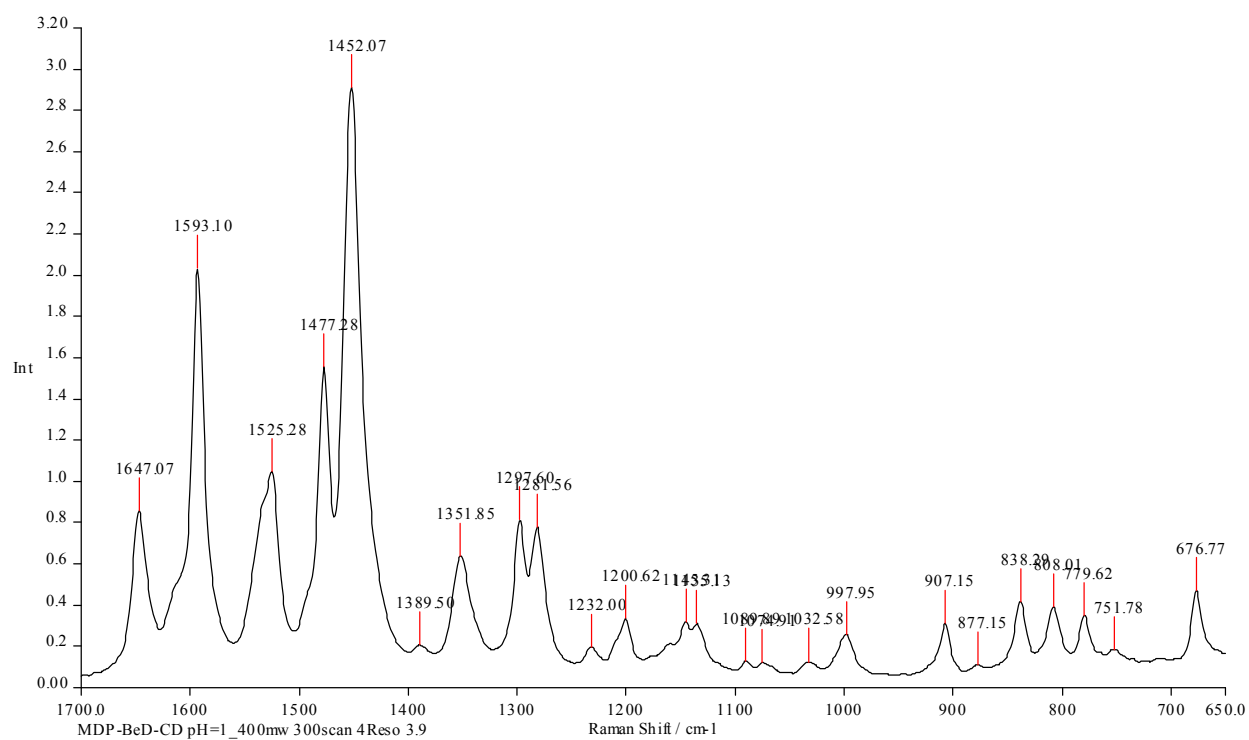
MDP-EtD



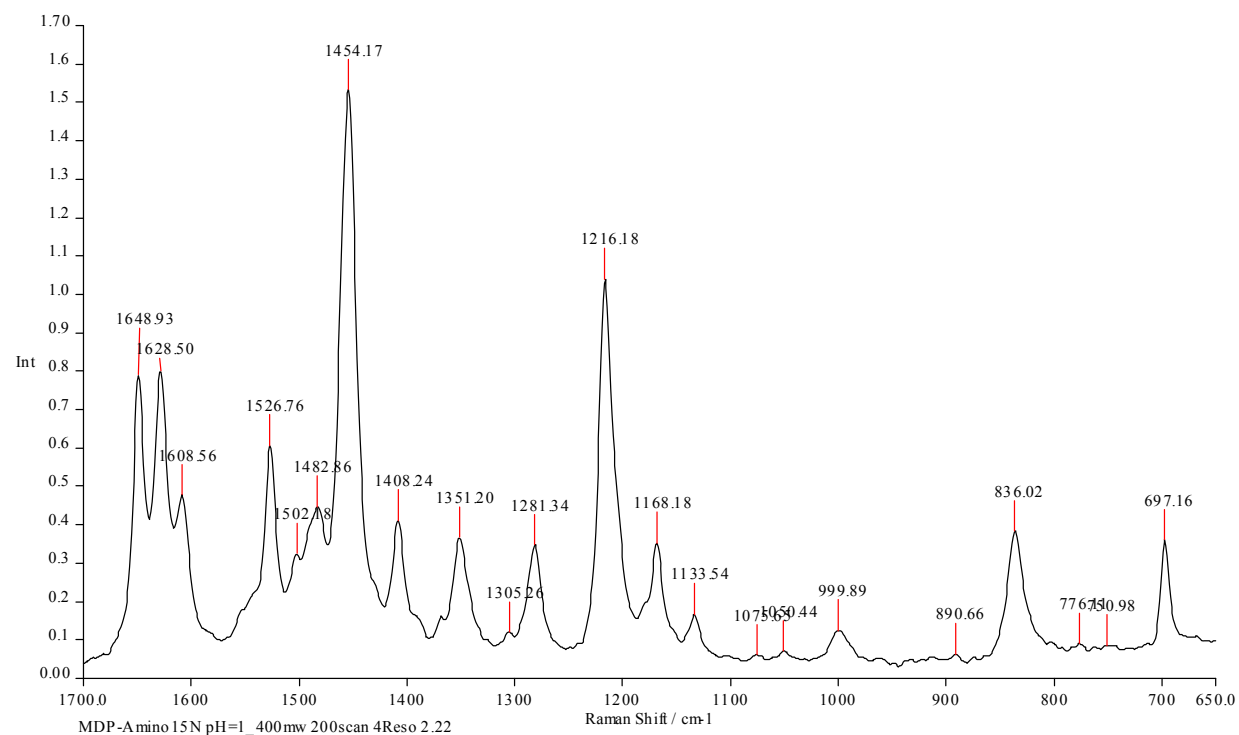
MDP-MeD

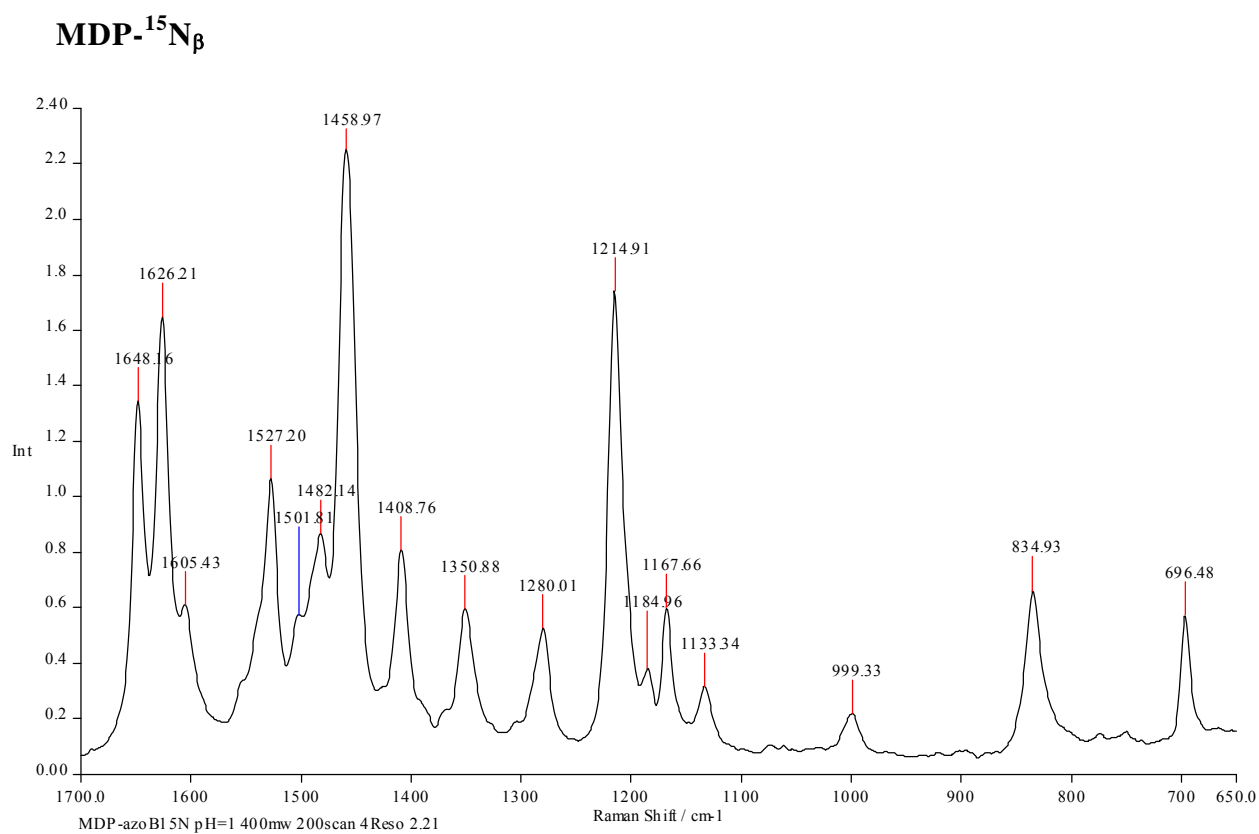
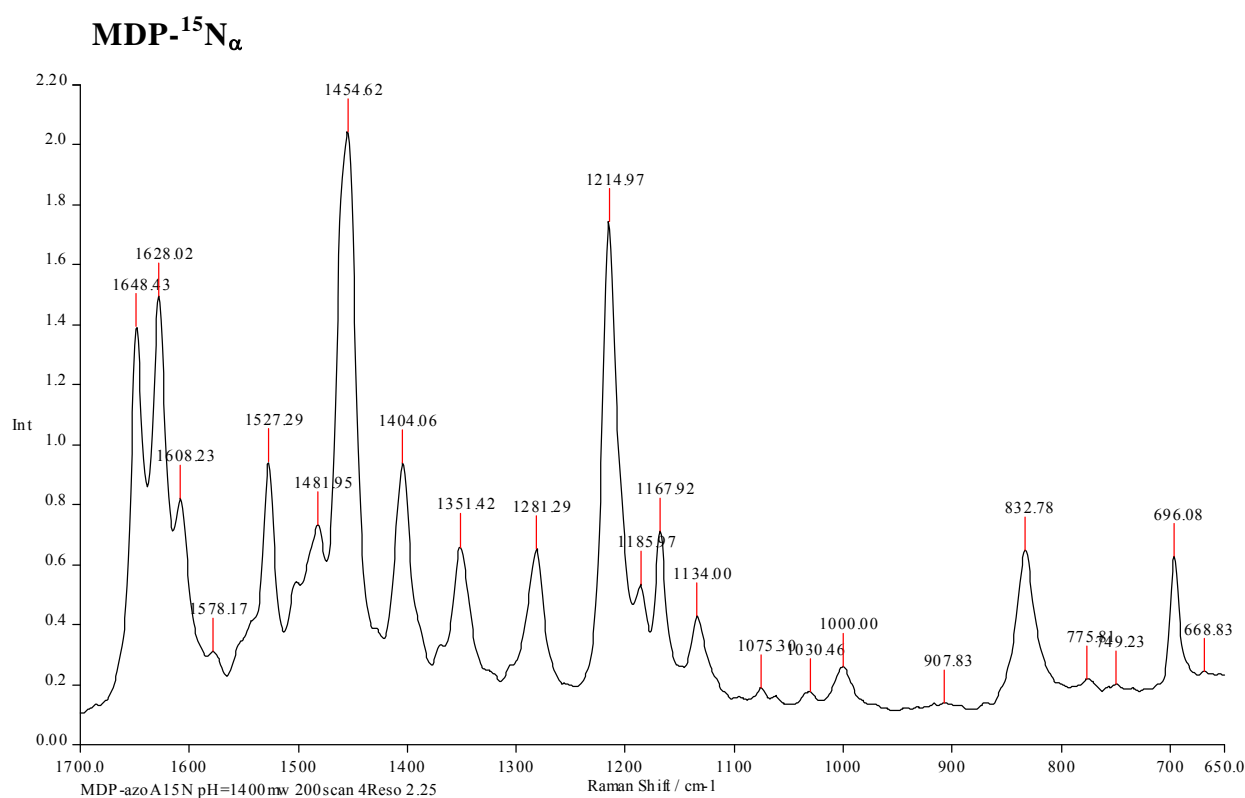


MDP-PhD-MeD



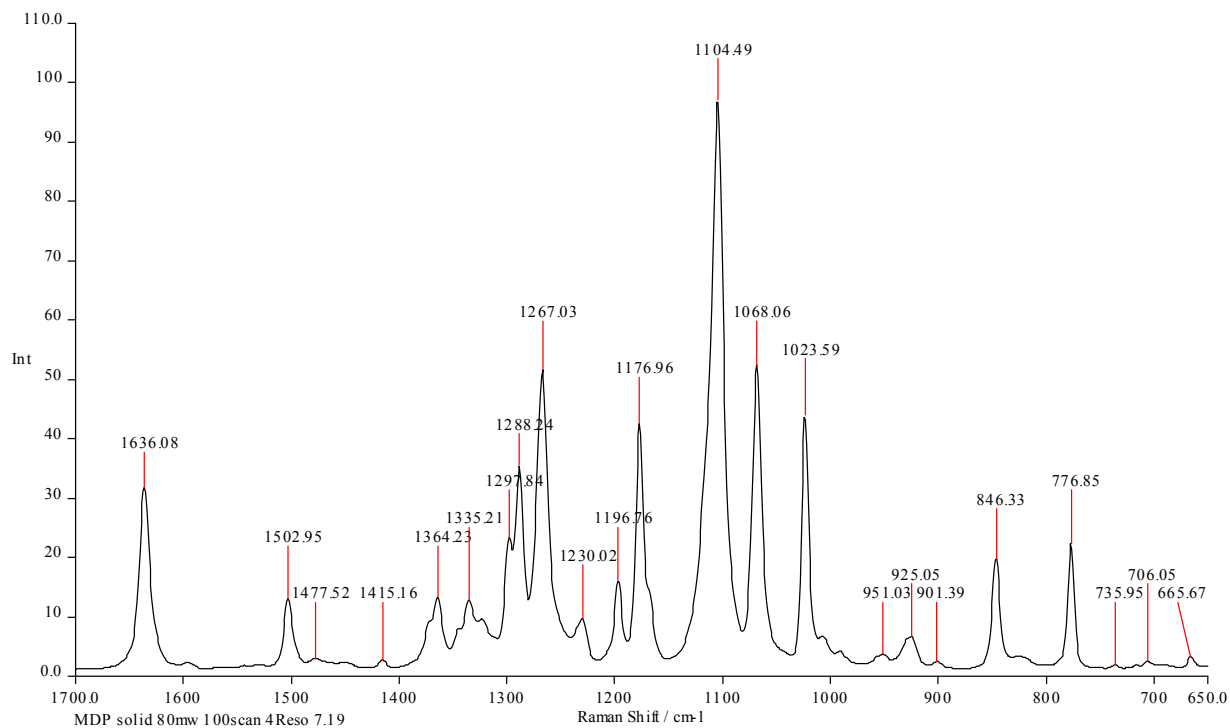
MDP-¹⁵N_{amino}





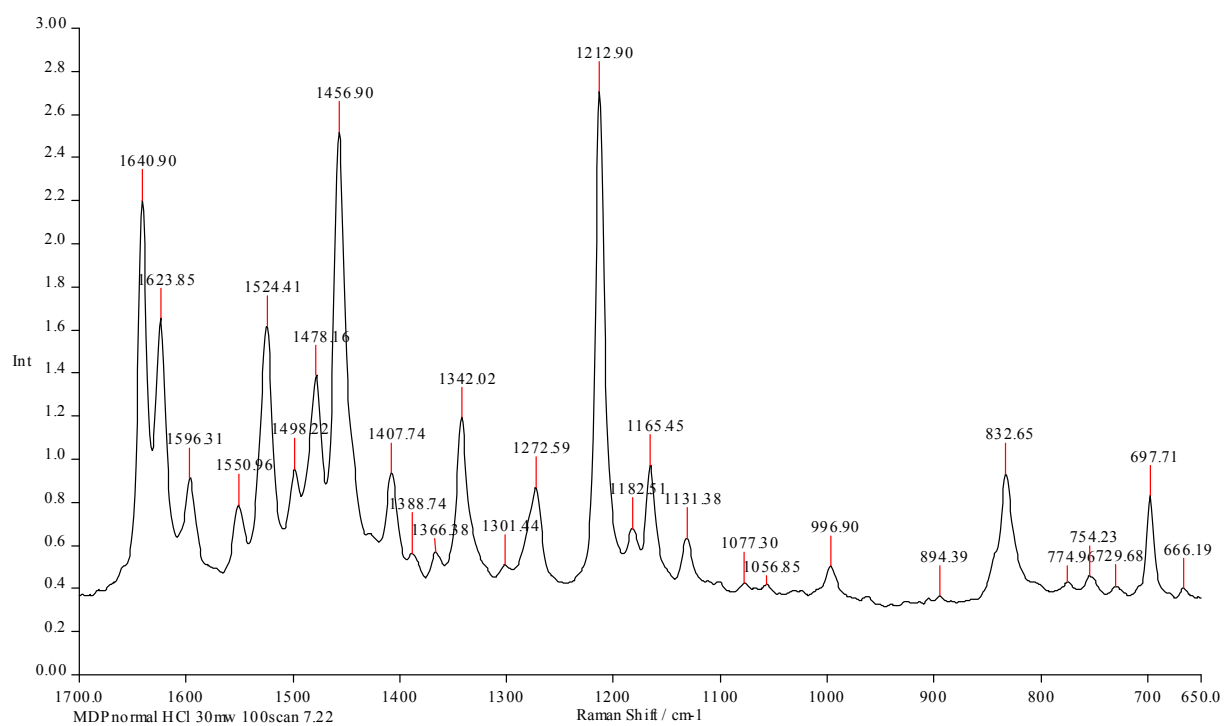
1.1.3. 中性固体

MDP



1.1.4. HCl 塩

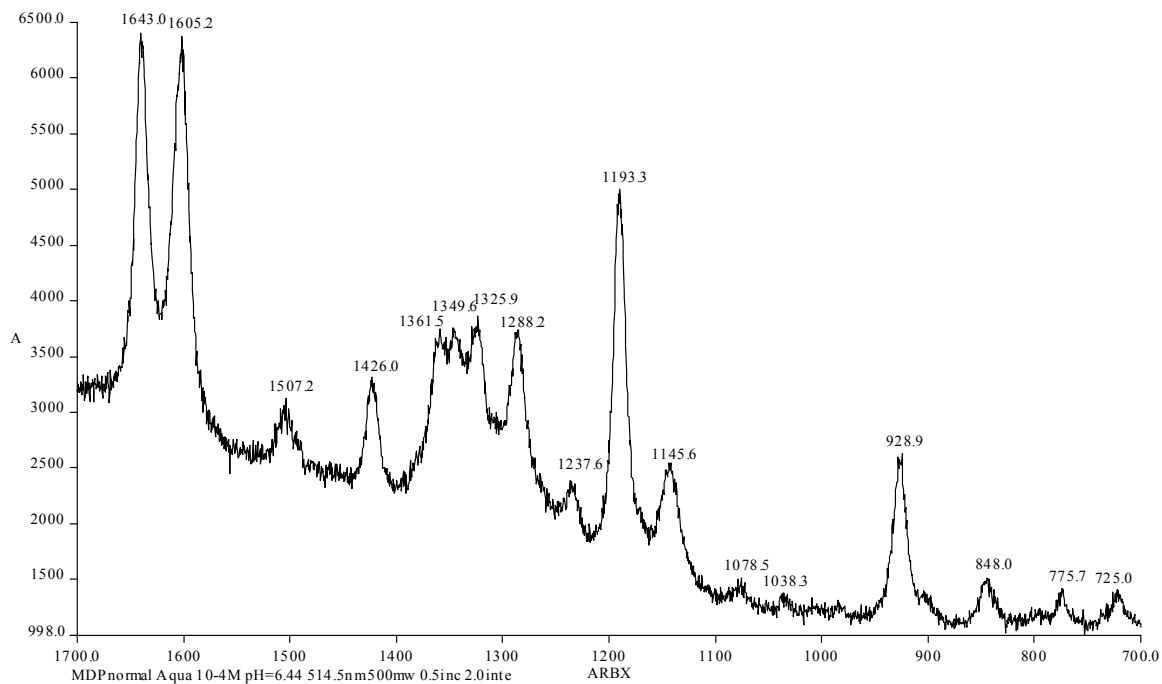
MDP



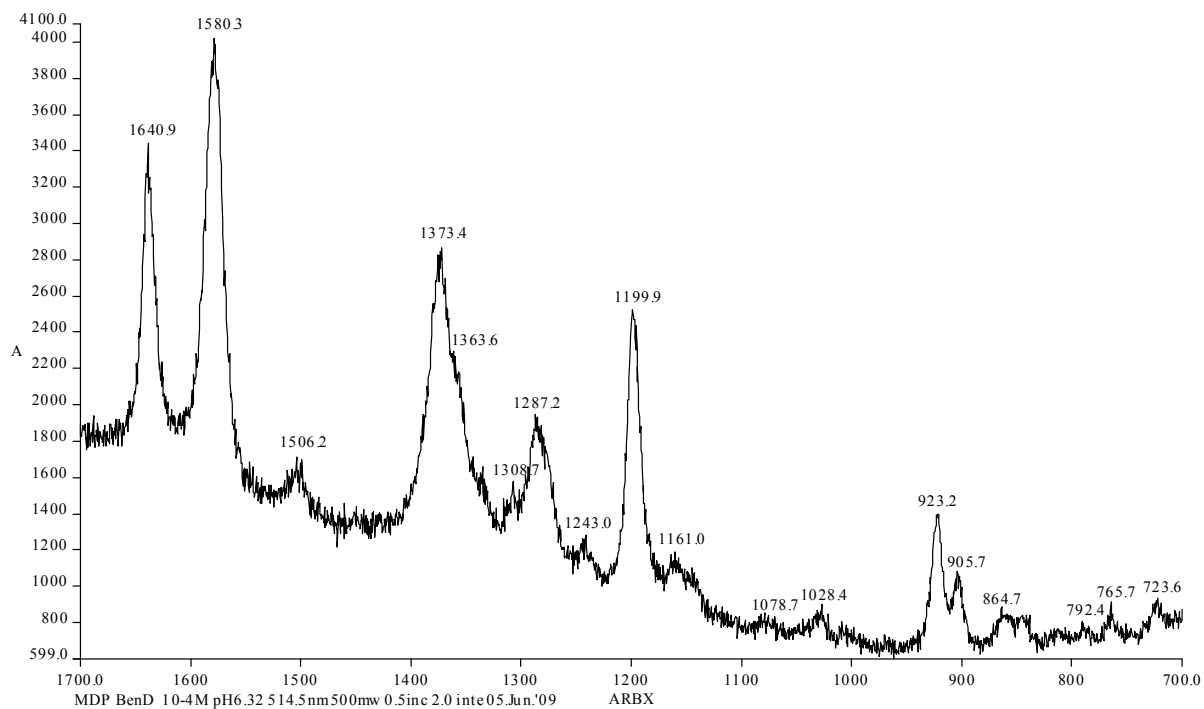
1.2. MDP の共鳴 Raman スペクトル

1.2.1. 中性水溶液

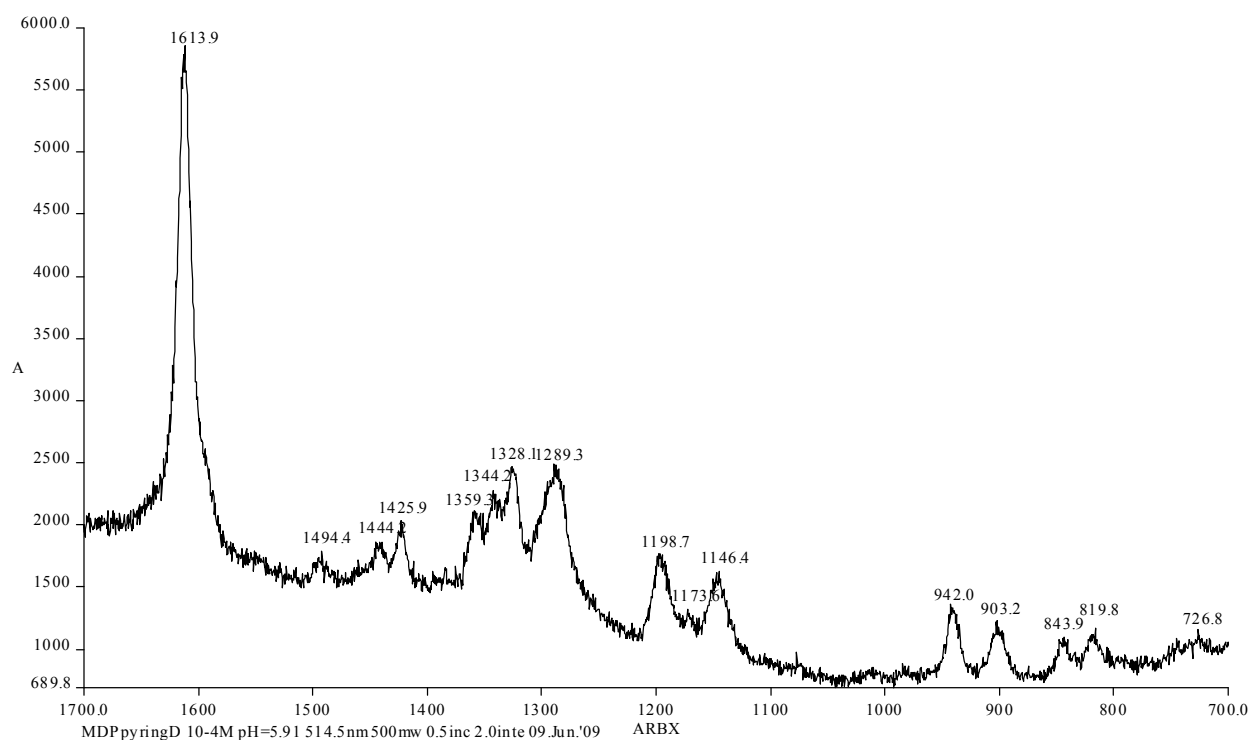
MDP



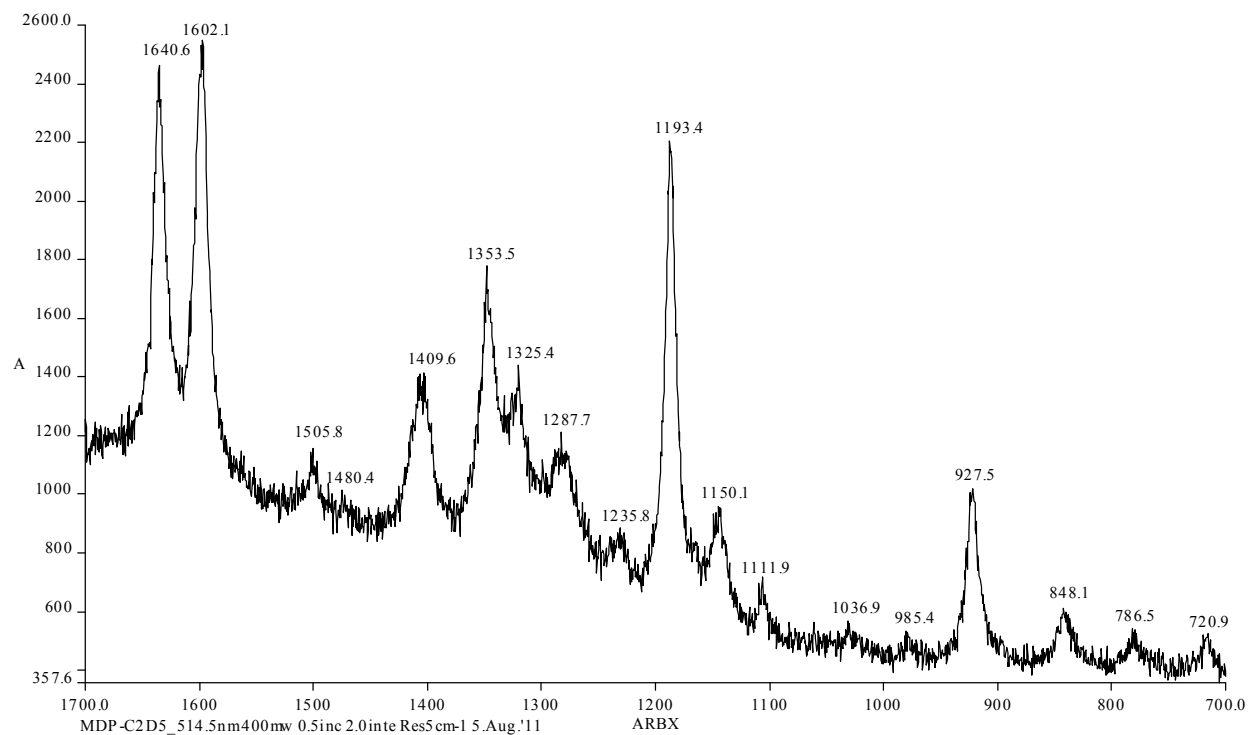
MDP-PhD



MDP-PyD

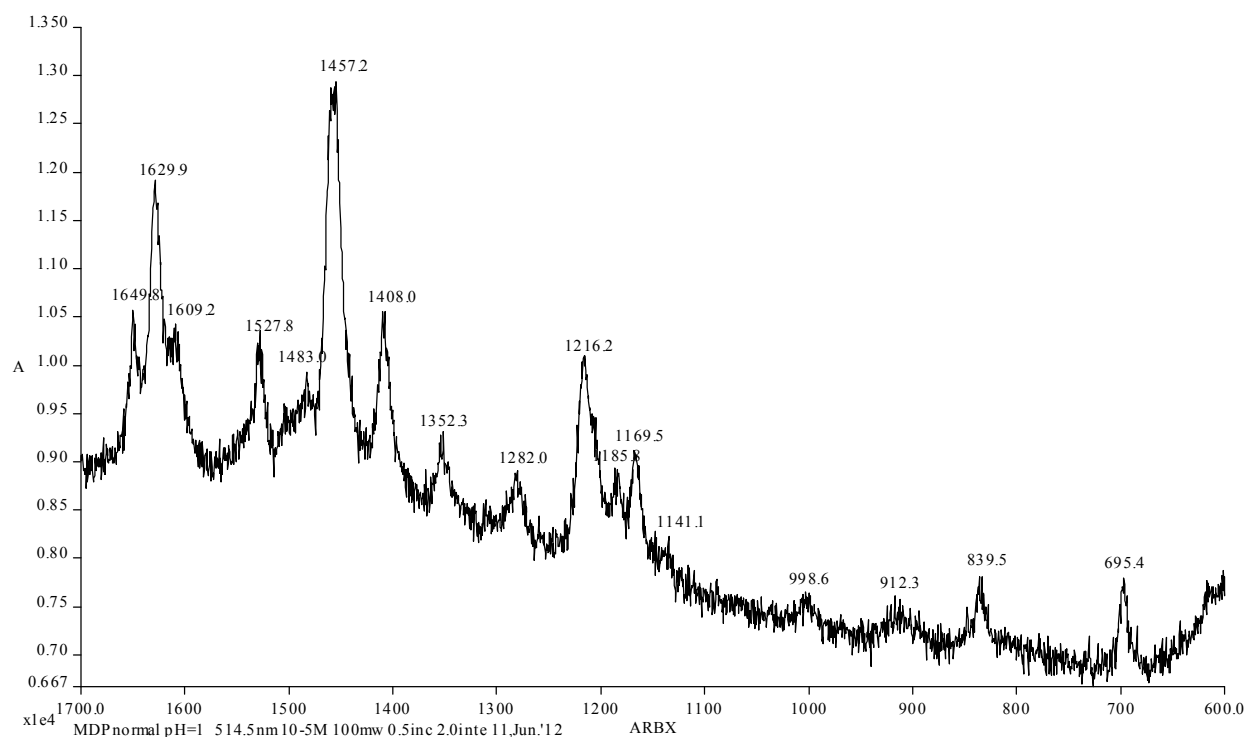


MDP-EtD

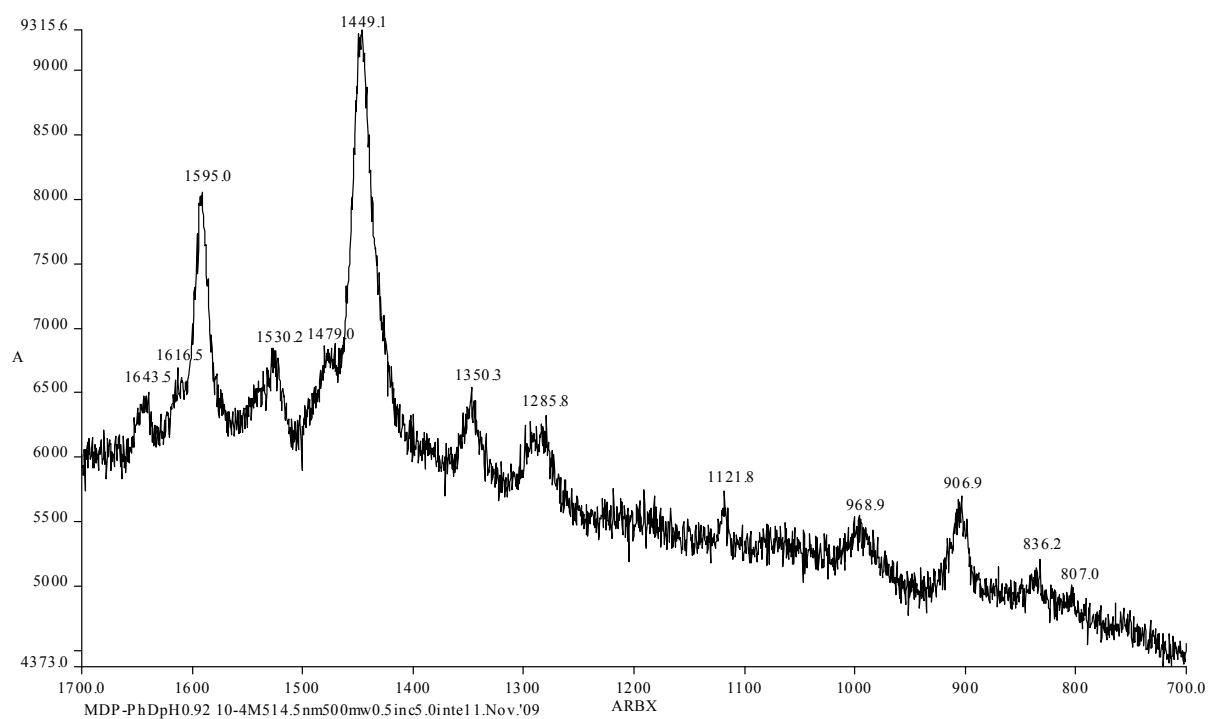


1.2.2. 酸性水溶液

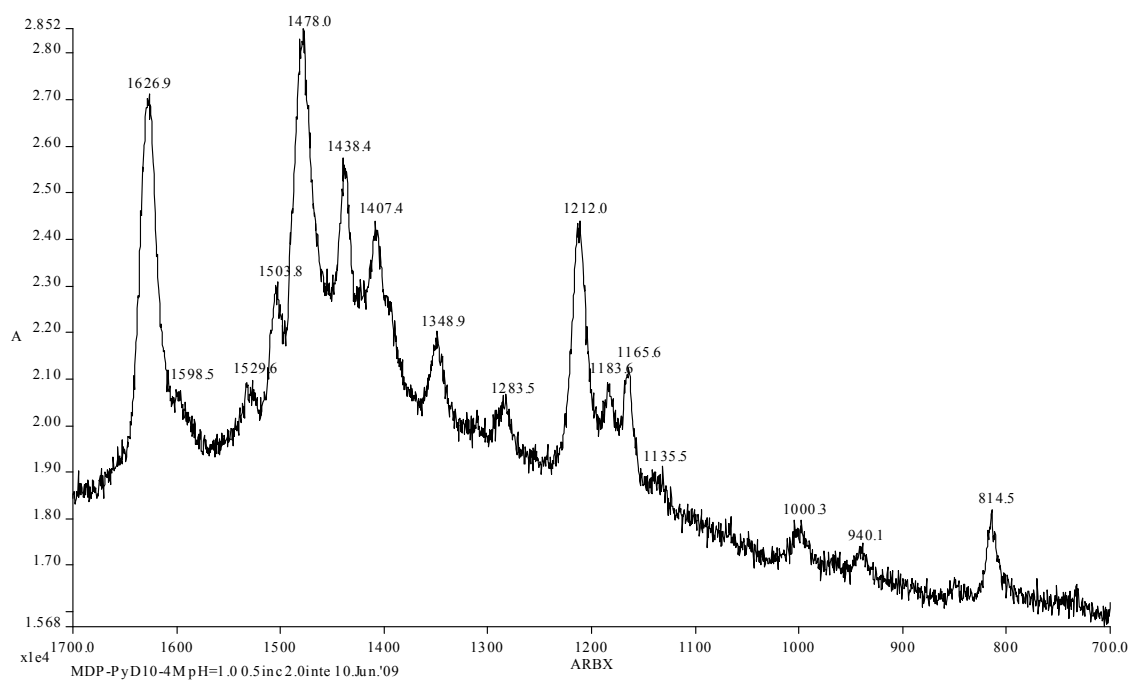
MDP



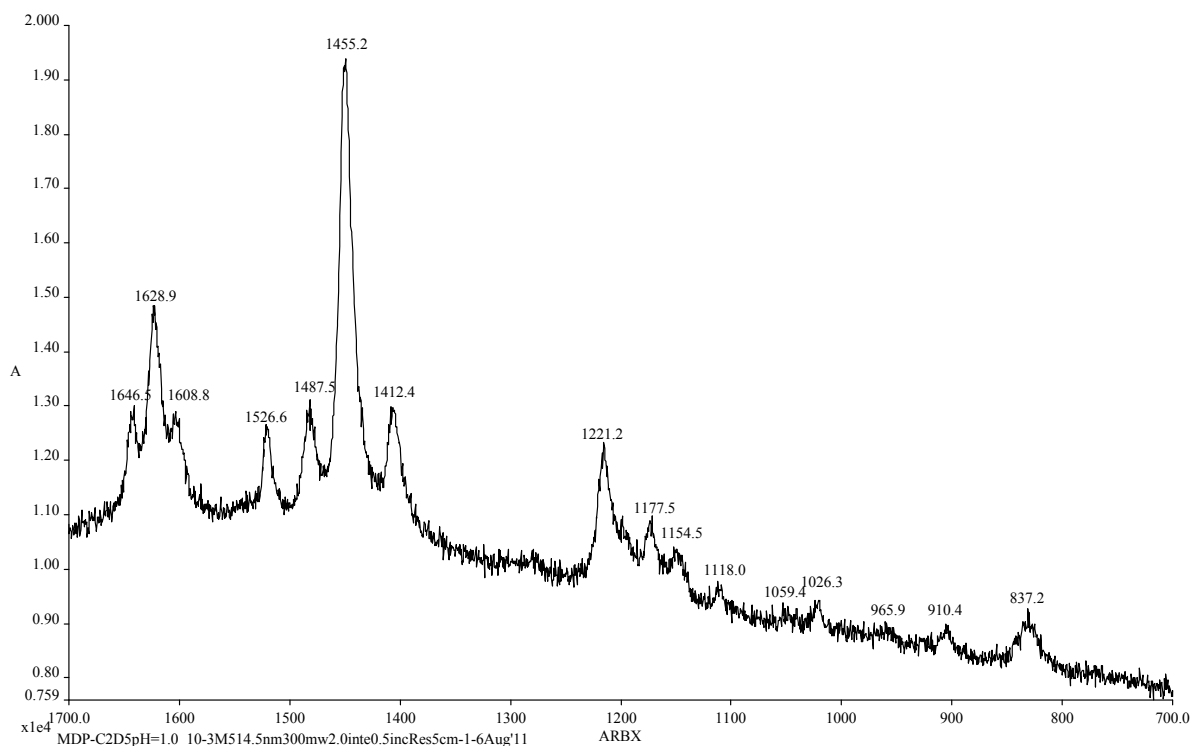
MDP-PhD



MDP-PyD



MDP-EtD



資料 2 X 線結晶構造解析結果

EXPERIMENTAL DETAILS

A. Crystal Data

Empirical Formula	$\text{H}_{21}\text{C}_{16}\text{N}_4\text{I}$
Formula Weight	396.27
Crystal Color, Habit	Black-violet, Prism
Crystal Dimensions	0.25 X 0.08 X 0.05 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
No. of Reflections Used for Unit	
Cell Determination (2 θ range)	7188 (6.8 - 55.0 $^\circ$)
Lattice Parameters	$a = 10.433(1) \text{ \AA}$ $b = 13.846(1) \text{ \AA}$ $c = 12.162(1) \text{ \AA}$ $\beta = 97.294(2)^\circ$ $V = 1742.7(3) \text{ \AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	4
D _{calc}	1.510 g/cm ³
F ₀₀₀	792.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	18.38 cm ⁻¹

B. Intensity Measurements

Diffractometer	Rigaku/MSM Mercury CCD
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$) graphite monochromated
Temperature	-150.0 $^\circ\text{C}$
Detector Aperture	70 mm x 70 mm
Data Images	720 exposures

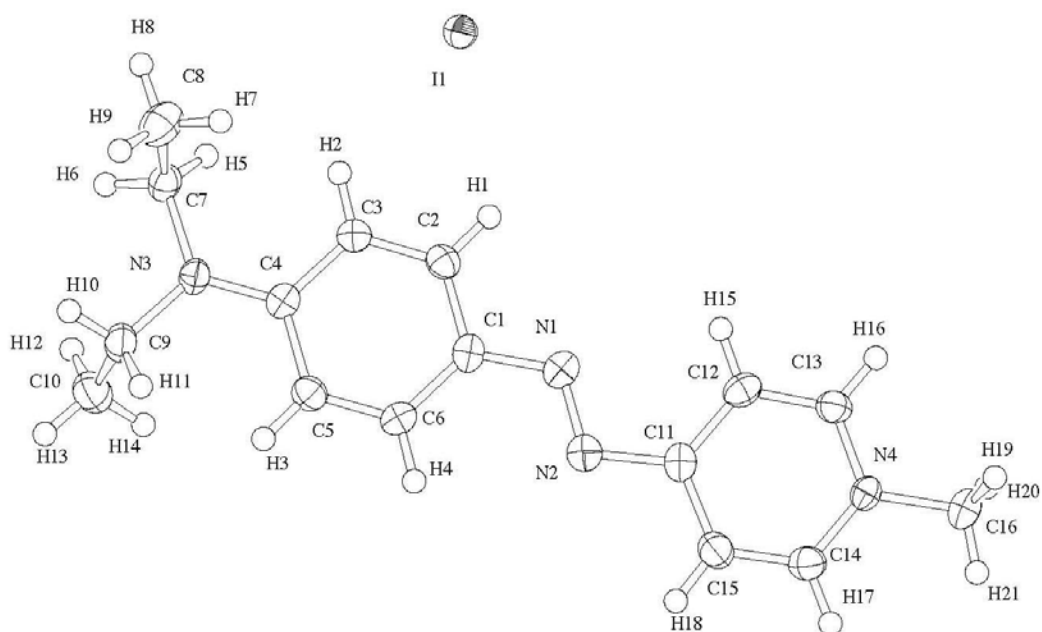
ω oscillation Range ($\chi=45.0$, $\phi=0.0$)	-80.0 - 100.0°
ω oscillation Range ($\chi=45.0$, $\phi=90.0$)	-80.0 - 100.0°
Exposure Rate	60.0 sec./°
Detector Swing Angle	10.07°
Detector Position	34.94 mm
$2\theta_{\max}$	55.0°
No. of Reflections Measured	Total: 4118
	Unique: 3951 ($R_{\text{int}} = 0.029$)
Corrections	Lorentz-polarization
	Absorption
	(trans. factors: 0.6832 - 0.9122)

C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\sum w (F_o - F_c)^2$
Least Squares Weights	$1/\sigma^2(F_o) = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$
p-factor	0.0300
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. of Observations ($I > 0.00\sigma(I)$, $2\theta < 54.99^\circ$)	3867
No. Variables	190
Reflection/Parameter Ratio	20.35
Residuals: R; Rw	0.039 ; 0.034
Residuals: R1	0.032
No. of Reflections to calc R1	3085
Goodness of Fit Indicator	1.02
Max Shift/Error in Final Cycle	0.001
Maximum peak in Final Diff. Map	1.54 e-/Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.58 e-/Å ³

Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
N1	N2	1.281(4)	N1	C1	1.381(4)
N2	C11	1.410(4)	N3	C4	1.348(4)
N3	C7	1.468(4)	N3	C9	1.469(4)
N4	C13	1.349(4)	N4	C14	1.344(4)
N4	C16	1.470(4)	C1	C2	1.401(4)
C1	C6	1.413(4)	C2	C3	1.356(4)
C3	C4	1.422(4)	C4	C5	1.423(4)
C5	C6	1.359(4)	C7	C8	1.518(5)
C9	C10	1.510(5)	C11	C12	1.398(4)
C11	C15	1.394(4)	C12	C13	1.367(4)
C14	C15	1.352(4)			



Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N2	N1	C1	115.9(3)	N1	N2	C11	111.1(3)
C4	N3	C7	122.6(2)	C4	N3	C9	122.0(3)
C7	N3	C9	115.4(2)	C13	N4	C14	119.9(3)
C13	N4	C16	118.9(3)	C14	N4	C16	121.2(3)
N1	C1	C2	115.8(3)	N1	C1	C6	126.1(3)
C2	C1	C6	118.1(3)	C1	C2	C3	121.9(3)
C2	C3	C4	120.8(3)	N3	C4	C3	121.7(3)
N3	C4	C5	121.2(3)	C3	C4	C5	117.0(3)
C4	C5	C6	121.7(3)	C1	C6	C5	120.6(3)
N3	C7	C8	112.6(3)	N3	C9	C10	113.2(3)
N2	C11	C12	125.0(3)	N2	C11	C15	117.6(3)
C12	C11	C15	117.5(3)	C11	C12	C13	120.1(3)
N4	C13	C12	120.6(3)	N4	C14	C15	121.8(3)
C11	C15	C14	120.0(3)				

用語の解説

1. ウイルソン表記法 (Wilson's notation)

E. B. Wilson がベンゼンの分子振動モードを分類し、1~20 の番号で表す表記法を提唱した。置換基のないベンゼンの場合は分子構造の対称性が高いので、10 組の振動が縮重振動となっている。しかし、置換基があると縮重は破れて別個に現れる。そこで 1~20 に分類したうち、縮重振動には a と b の添え字をつけて区別し、置換基のあるベンゼンにも広く用いられている。

2. FT-ラマン分光法 (Fourier transform Raman spectroscopy)

FT とはフーリエ変換のことである。干渉計によって得られる干渉光をデジタル信号化し、それをコンピュータでフーリエ変換することにより分光する。分子にレーザー光線を照射し、散乱光を二つの光束にわけ、その一つを固定鏡の光路に入れ、他方を可動鏡によって光路長を変化させる。その光路差による干渉波すなわちインターフェログラムを数学的にフーリエ変換して、縦軸に強度、横軸に波数のスペクトルを得る。特長としては測定時間の短縮、ラマン散乱光高利用率、高精度、高分解能などがあげられる。光源としては通常 Nd:YAG レーザーの 1064nm 発振線(近赤外光)を用いる。

3. 共鳴構造(resonance structure)

一つの分子の真の構造が、ただ一つの構造式(極限構造(Canonical structure))で表現できず、二つ以上の構造式の重ね合わせによって表わされる場合がある。この構造を共鳴構造という。例えばベンゼン分子の真の構造は二種のケクレ式構造の重ねあわせで表現され、六つの炭素-炭素結合距離は全て同じであり、二重結合と単結合の中間の値 1.39 Å である。

4. 共鳴ラマン効果 (resonance Raman effect)

ラマン効果において、入射光の波長が測定対象物質の電子吸収帯の波長領域と重なるとき、特定のラマン線の強度が著しく増大する現象をいう。この現象

を利用して測定されたスペクトルを前期共鳴ラマンと言い、特に入射光波長と吸収極大波長が一致した場合、真性共鳴ラマンと言う。ラマン散乱光の強度はクラマース・ハイゼンベルグ・ディラックの分散式で表される。この分散式の分母には電子励起のエネルギーと励起光のエネルギーの差を表す項があり、入射光が電子励起のエネルギーにほぼ等しい場合、極めて小さくなるからラマン散乱光の強度は大きくなると説明されている。一方この式の分子は遷移電気双極子モーメントの成分を表しているので、吸収帯がある限り 0 でない。

5. DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)

上記の BBD 法による ^{13}C NMR スペクトルにはすべての ^{13}C シグナルが観測されるが、このスペクトルにおいて、 CH_3 、 CH_2 、 CH 、4 級炭素を判別する必要がある場合、DEPT 法によりこれらの炭素の種類を判別することができる。この方法にはパルスによる磁化ベクトルのフリップ角により DEPT90 (CH のみ)、DEPT135 (CH_3 、 CH は上向きシグナル、 CH_2 は下向きシグナル)などがあり、いずれの DEPT も 4 級炭素は現れない。

6. 発色団 (chromophore)

有機化合物が色を持つ原因となると考えられている原子団をいい、ドイツの工業化学者 O.N.Witt(1876 年)によって提唱された。これらの原子団はいずれも不飽和結合を持つ原子団で、ニトロ基、アゾ基、カルボニル基などがある。これらの発色団が数多く存在すれば色をもつようになり、特に発色団の不飽和結合が共役すると著しい発色能力を持つ。実際の染料の色調は発色団の種類と数、共役の状態などによるほか、水酸基、アミノ基などの助色団とよばれる原子団によって左右されることが知られている。

7. π - π^* 遷移 (π - π^* transition)

分子の電子エネルギー準位間の遷移の一種である。二つの炭素原子の $2p_z$ 軌道で構成される炭素-炭素間二重結合の結合性 π 分子軌道(これを π で表す)から反結合性 π 軌道(これを π^* で表す)へ電子が遷移することを言う。 π 電子による π 結合は結合に主として関与する σ 電子による σ 結合より弱いのが普通であるので、 π 結合

の状態を変える π - π^* 遷移は比較的低いエネルギーで起こる。可視部から近紫外部に現れる吸収スペクトルは π - π^* 遷移によるものが多い。

8. BBD (broad-band decoupling)

^{13}C NMR スペクトルを観測するとき、C に H が結合している場合が多く、一つの結合で結ばれた ^{13}C - ^1H スピン結合によってスペクトルが複雑になる。そのため、 ^1H に共鳴する強いラジオ波を照射し飽和させるブロードバンドデカップリングと呼ばれる操作により ^{13}C - ^1H のカップリングを消去し、 ^{13}C 化学シフトのみを反映したスペクトルを得る。これにより、一つの ^{13}C が一つのシグナルと対応するので、帰属が容易になる。

9. ラマン分光法 (Raman spectroscopy)

物質に光を照射し、散乱光の波長（色）を分析すると、入射した光とは別の波長の光が混ざっている。これは、入射光の一部が分子を振動させてエネルギーを失ったり、逆に分子の振動エネルギーが光エネルギーに付加されたりするため、この現象はラマン効果と呼ばれ、インドで生まれた物理学者 C.V.Raman によって 1928 年に発見された。ラマン分光法とは、このラマン散乱スペクトルを分析することにより、分子の振動や回転運動に関する情報を得るものである。

関連学会発表

1. ○岩瀬 彰孝、桑江 彰夫、花井一彦、国本浩喜
ピリジニウムアゾ色素安定同位体の合成とその変色機構について
平成 21 年度 北陸地区講演会と研究発表会
主催：日本化学会近畿支部
石川県 能美市 北陸先端科学技術大学院大学
2. ○岩瀬 彰孝、桑江 彰夫、花井一彦、国本浩喜
ピリジニウムアゾ色素－陰イオン界面活性剤会合体のラマンスペクトルと分子構造
平成 22 年度 北陸地区講演会と研究発表会
主催：日本化学会近畿支部
富山市 富山大学
3. ○岩瀬 彰孝、桑江 彰夫、花井一彦、国本浩喜
ピリジニウムアゾ色素水溶液の FT ラマンスペクトルと分子構造
平成 23 年度 北陸地区講演会と研究発表会
主催：日本化学会近畿支部
金沢市 金沢大学

関連発表論文

1. Akitaka Iwase, Atsusi Ueda, Akio Kuwae, Kazuhiko Hanai, KoKi Kunimoto,
Raman spectra and structures of 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-
pyridinium iodide in neutral and acidic aqueous solutions
Journal of Molecular Structure 1047(2013)55-60.
2. Soh-ichi Kitoh, Shuhei Fujinami, Akitaka Iwase, Akio Kuwae, Kazuhiko Hanai,
Mitsuhiro Suda, Mitsunori Honda and Ko-Ki Kunimoto,
Crystal structure of 1-methyl-4-(4-diethylaminophenylazo)pyridinium iodide,
 $C_{16}H_{21}N_4^+ \cdot I^-$, $C_{16}H_{21}IN_4$
Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures 228 (2013) 33-34.